C. PĂTROESCU
I. GĂNESCU

# analiza apelor

EDITURA SCRISUL ROMÂNESC

Dr. CONSTANTIN PĂTROESCU
Institutul politehnic București

Dr. ION GĂNESCU
Universitatea din Craiova

# analiza apelor

SCRISUL ROMÂNESC
Craiova, 1980

*Avînd în vedere faptul că apa este unul din componenții de bază ai vieții, cunoașterea compoziției sale prezintă o importanță decisivă. Și deoarece apa naturală are întotdeauna o compoziție complexă cu implicații atît biologice cît și tehnologice, analiza acestui sistem ridică probleme de mare importanță, în special în cazul concentrațiilor mici.*

*O metodologie analitică adecvată pentru cunoașterea concentrațiilor compușilor aflați ca urme în apele naturale, este de natură să aducă mari servicii atît valorificării biologice și tehnologice cît și protecției acestui component de bază al mediului.*

*Este deci îndreptățită necesitatea îmbogățirii literaturii noastre de specialitate cu o lucrare din domeniul analizei mediului, respectiv al apelor. Așadar, lucrarea elaborată de conf. dr. Ion Gănescu și conf. dr. Constantin Pătroescu este așteptată cu un legitim interes de chimiștii analiști din diferite laboratoare de analiză și de cercetare.*

*Lucrarea are o organizare judicioasă cuprinzînd atît o expunere asupra problemelor de bază ale domeniului (proprietățile apei, soluții apoase, soluții coloidale, poluarea), cît și descrierea a numeroase și eficiente metode de analiză uzuale și moderne, pentru determinarea atît a compușilor anorganici cît și organici din apele de diferite proveniențe.*

*Descrierea practică și caracterul bibliografic mult dezvoltat fac să crească valoarea lucrării care își va găsi o largă utilizare în laboratoarele noastre de analiză.*

Prof. dr. doc. C. LITEANU

Om de știință emerit

## CUPRINS


Cuvînt înainte . . . . . 5

1. **GENERALITĂȚI** . . . . . 11

1.1. Importanța apei . . . . . 11
1.2. Proprietățile apei . . . . . 11
1.2.1. Structura moleculară . . . . . 11
1.2.2. Proprietățile fizico-chimice . . . . . 12
1.3. Soluții apoase . . . . . 14
1.3.1. *p*H-ul soluțiilor apoase . . . . . 14
1.3.2. Solubilitatea și produsul de solubilitate . . . . . 15
1.3.3. Exprimarea concentrației soluțiilor . . . . . 16
1.3.4. Soluții de gaze în lichide . . . . . 16
1.3.5. Soluții de electroliți . . . . . 17
1.3.6. Soluții coloidale . . . . . 20
1.4. Circuitul apei în natură . . . . . 23
1.4.1. Apa în relații cu atmosfera . . . . . 24
1.4.2. Apa în relații cu mineralele și rocile . . . . . 25
1.4.3. Poluarea apei . . . . . 29

2. **DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR FIZICE ȘI FIZICO-CHIMICE ALE APEI** . . . . . 36

2.1. Recoltarea probelor de apă . . . . . 36
2.2. Conservarea probelor recoltate . . . . . 36
2.3. Determinarea proprietăților organoleptice . . . . . 37
2.3.1. Aspectul . . . . . 37
2.3.2. Turbiditatea . . . . . 37
2.3.3. Culoarea . . . . . 43
2.3.4. Mirosul . . . . . 44
2.3.5. Gustul . . . . . 45
2.4. Determinarea proprietăților fizice . . . . . 46
2.4.1. Temperatura . . . . . 46
2.4.2. Densitatea . . . . . 46
2.4.3. Rezistivitatea electrică . . . . . 47
2.5. Radioactivitatea apelor . . . . . 51
2.5.1. Radioactivitatea naturală . . . . . 51
2.5.2. Radioactivitatea artificială . . . . . 52
2.5.3. Limite tolerabile ale dozelor de radioactivitate . . . . . 53
2.5.4. Unități de intensitate radioactivă . . . . . 54
2.5.5. Măsurarea radioactivității apelor . . . . . 55
Bibliografie . . . . . 59

2.6. Determinări fizico-chimice . . . . . 60
2.6.1. Determinarea *p*H-ului . . . . . 60
2.6.2. Determinarea potențialului redox, rH . . . . . 64

**3. ANALIZA SUBSTANȚELOR ANORGANICE DIN APĂ** . . . . . 66

3.1. Determinarea gazelor din apă . . . . . 66
3.1.1. Hidrogenul . . . . . 68
3.1.2. Oxigenul . . . . . 69
3.1.3. Ozonul . . . . . 77
Bibliografie . . . . . 78
3.2. Determinarea suspensiilor și mineralizării globale . . . . . 80
3.2.1. Suspensii . . . . . 80
3.2.2. Mineralizarea globală (reziduu sec, reziduu fix, reziduu sulfatat) 80
3.3. Determinarea halogenilor și anionilorhalogenați . . . . . 81
3.3.1. Fluorul . . . . . 81
Bibliografie . . . . . 86
3.3.2. Clorul . . . . . 87
Bibliografie . . . . . 93
3.3.3. Bromul . . . . . 95
Bibliografie . . . . . 98
3.3.4. Iodul . . . . . 98
Bibliografie . . . . . 102
3.4. Determinarea sulfului și anionilor derivați . . . . . 104
3.4.1. Anionul $S^{2-}$ . . . . . 104
3.4.2. Anionul $SO_4^{2-}$ . . . . . 107
Bibliografie . . . . . 113
3.5. Determinarea seleniului și telurului . . . . . 116
3.5.1. Seleniul . . . . . 116
3.5.2. Telurul . . . . . 117
Bibliografie . . . . . 118
3.6. Determinarea azotului și derivaților de la azot . . . . . 118
3.6.1. Azotul amoniacal . . . . . 118
3.6.2. Azotul din nitriți . . . . . 122
3.6.3. Azotul din nitrați . . . . . 123
3.6.4. Cianuri . . . . . 128
3.6.5. Alți compuși cu azot . . . . . 131
Bibliografie . . . . . 132
3.7. Compușii fosforului, arsenului și stibiului . . . . . 135
3.7.1. Fosforul din fosfați și polifosfați . . . . . 135
3.7.2. Arsenul . . . . . 140
3.7.3. Stibiul . . . . . 142
Bibliografie . . . . . 143
3.8. Determinarea borului și siliciului . . . . . 145
3.8.1. Borul . . . . . 145
3.8.2. Siliciul . . . . . 149
Bibliografie . . . . . 152
3.9. Determinarea bioxidului de carbon. Aciditate și alcalinitate . . . 154
3.9.1. Bioxidul de carbon agresiv . . . . . 156
3.9.2. Bioxidul de carbon echilibrant . . . . . 157
3.9.3. Bioxidul de carbon din bicarbonați . . . . . 158

3.9.4. Bioxidul de carbon din carbonaţi . . . . . 158
3.9.5. Bioxidul de carbon total . . . . . 159
3.9.6. Aciditate şi alcalinitate . . . . . 160
Bibliografie . . . . . 161
3.10. Determinarea metalelor alcaline . . . . . 162
3.10.1. Litiul . . . . . 162
3.10.2. Sodiul . . . . . 164
3.10.3. Potasiul . . . . . 166
3.10.4. Rubidiul şi cesiul . . . . . 170
Bibliografie . . . . . 172
3.11. Determinarea metalelor alcalino-teroase. Duritate . . . . . 174
3.11.1. Calciul . . . . . 175
3.11.2. Magneziul . . . . . 179
3.11.3. Duritatea apelor . . . . . 181
3.11.4. Stronţiul . . . . . 187
3.11.5. Bariul . . . . . 192
3.11.6. Beriliul . . . . . 193
Bibliografie . . . . . 194
3.12. Determinarea fierului, aluminiului, manganului şi cromului . . . 198
3.12.1. Fierul . . . . . 198
3.12.2. Aluminiul . . . . . 202
3.12.3. Manganul . . . . . 205
3.12.4. Cromul . . . . . 208
Bibliografie . . . . . 211
3.13. Determinarea nichelului, cobaltului, zincului şi cadmiului . . . . 214
3.13.1. Nichelul . . . . . 215
3.13.2. Cobaltul . . . . . 217
3.13.3. Zincul . . . . . 219
3.13.4. Cadmiul . . . . . 223
Bibliografie . . . . . 226
3.14. Determinarea cuprului şi plumbului . . . . . 227
3.14.1. Cuprul . . . . . 228
3.14.2. Plumbul . . . . . 233
Bibliografie . . . . . 237
3.15. Determinarea vanadiului, molibdenului, wolframului şi uraniului . . 239
3.15.1. Vanadiul . . . . . 239
3.15.2. Molibdenul . . . . . 242
3.15.3. Wolframul . . . . . 244
3.15.4. Uraniul . . . . . 244
Bibliografie . . . . . 247
3.16. Determinarea argintului, aurului şi mercurului . . . . . 249
3.16.1. Argintul . . . . . 249
3.16.2. Aurul . . . . . 250
3.16.3. Mercurul . . . . . 252
Bibliografie . . . . . 255
3.17. Determinarea indiului, galiului şi germaniului . . . . . 257
3.17.1. Indiul . . . . . 257
3.17.2. Galiul . . . . . 258
3.17.3. Germaniul . . . . . 258
Bibliografie . . . . . 258

3.18. Determinarea titanului, zirconiului și toriului . . . . . 259
3.18.1. Titanul . . . . . 259
3.18.2. Zirconiul . . . . . 259
3.18.3. Toriul . . . . . 260
Bibliografie . . . . . 261
3.19. Determinarea altor metale . . . . . 261
Bibliografie . . . . . 261

4. ANALIZA SUBSTANȚELOR ORGANICE DIN APĂ . . . . . 265

4.1. Determinarea carbonului organic . . . . . 265
Bibliografie . . . . . 267
4.2. Determinarea alcoolilor . . . . . 268
Bibliografie . . . . . 269
4.3. Determinarea aldehidelor și cetonelor . . . . . 269
Bibliografie . . . . . 270
4.4. Determinarea acizilor organici . . . . . 271
Bibliografie . . . . . 276
4.5. Determinarea aminelor și amidelor . . . . . 278
Bibliografie . . . . . 282
4.6. Determinarea hidrocarburilor aromatice . . . . . 283
Bibliografie . . . . . 285
4.7. Determinarea fenolilor și derivaților acestora . . . . . 286
Bibliografie . . . . . 292
4.8. Determinarea bazelor organice . . . . . 293
Bibliografie . . . . . 293
4.9. Determinarea uleiurilor minerale și produșilor petrolieri . . . . 294
Bibliografie . . . . . 297
4.10. Determinarea detergenților . . . . . 298
Bibliografie . . . . . 306
4.11. Determinarea pesticidelor și ierbicidelor . . . . . 307
Bibliografie . . . . . 313
4.12. Determinarea grăsimilor și sterolilor . . . . . 315
Bibliografie . . . . . 316
4.13. Determinarea zaharurilor . . . . . 317
Bibliografie . . . . . 318
4.14. Determinarea vitaminelor . . . . . 318
Bibliografie . . . . . 319
4.15. Determinarea pigmenților vegetali . . . . . 320
Bibliografie . . . . . 320
4.16. Determinarea lignineI și taninului . . . . . 320
Bibliografie . . . . . 321
4.17. Determinarea altor compuși organici . . . . . 321
Bibliografie . . . . . 321

5. ANALIZA BACTERIOLOGICĂ . . . . . 323

5.1. Maladii provocate de microorganismele din apă . . . . . 323
5.2. Numărarea globală a bacteriilor . . . . . 324

5.3. Germeni test pentru contaminarea fecală . . . . . 326
5.4. Germeni patogeni . . . . . 333
5.5. Bacterii autotrofe . . . . . 334

6. **INTERPRETAREA REZULTATELOR ANALIZEI** . . . . . 335

6.1. Echilibrul dintre anioni și cationi . . . . . 336
6.2. Reprezentarea grafică a mineralizației . . . . . 336
6.3. Redactarea buletinului de analiză . . . . . 339
Bibliografie generală . . . . . 341

ANEXE . . . . . 342

SUMMARY . . . . . 347

# 1. GENERALITĂŢI

## 1.1. IMPORTANŢA APEI

Apa are o importanţă covîrşitoare pentru existenţa vieţii. Putem afirma cu toată certitudinea că pe pămînt nu există organism animal sau vegetal care poate să supravieţuiască în afara apei. În aceeaşi măsură apa intră în constituirea atmosferei, precum şi în alcătuirea majorităţii mineralelor şi rocilor.

Trebuie subliniat faptul că apa fiind necesară în toate sectoarele de existenţă şi de activitate ale omului, aceasta îşi aduce aportul din plin la civilizaţia omenirii.

În condiţiile creşterii populaţiei, urbanizării şi industrializării impetuoase se pune tot mai acut problema utilizării raţionale a surselor de apă. În acest sens este suficient să amintim importanţa ce se acordă în prezent amenajării cursurilor de apă, pentru alimentarea populaţiei, industriei, pentru irigaţii, în scopuri hidroenergetice, piscicole, agrement etc.

Calitatea apei este o coordonată principală şi depinde în primul rînd de domeniul în care este utilizată apa respectivă.

Deşi ţara noastră este înzestrată cu mari resurse de apă, din cauza deversării tot mai accentuate a reziduurilor industriale sau menajere există pericolul ca aceasta să nu mai poată fi utilizată la întreaga ei capacitate.

Toate acestea justifică cu prisosinţă necesitatea preocupării pentru păstrarea calităţii apelor, pentru depistarea la timp a elementelor toxice şi pentru găsirea mijloacelor adecvate de a le face inofensive.

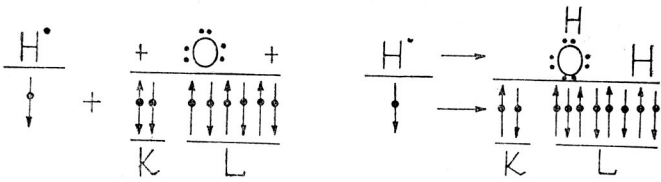
## 1.2. PROPRIETĂŢILE APEI

### 1.2.1. STRUCTURA MOLECULARĂ

Apa pură, obişnuită are formula $H_2O$, adică greutatea moleculară egală cu 18. Ţinînd cont de izotopii hidrogenului, se întîlneşte şi apa semigrea (HDO), apa grea ($D_2O$) şi apa foarte grea ($T_2O$). Lucrurile s-ar complica dacă s-ar lua în consideraţie şi cei trei izotopi ai oxigenului, de masă 16, 17, 18.

În mod practic, numai hidrogenul de masă 1 şi oxigenul de masă 16 se află în cantităţi considerabile în natură şi deci este justificată formularea apei pure ca fiind $H_2O$.

Structura moleculei de apă este următoarea :




Atomul de oxigen conține 8 electroni repartizați astfel : 2 electroni în stratul K și 6 electroni în stratul L. Stratul L, care conferă proprietățile chimice, se subdivide în 3 substraturi : două, formate din cîte 2 electroni cu spin antiparalel, iar al treilea are 2 electroni cu spin paralel, electroni care rămîn necuplați și deci conferă valența oxigenului.

Electronii aduși de cei 2 atomi de hidrogen se cuplează în spin antiparalel cu electronii ultimului substrat al oxigenului, formînd structura stabilă a moleculei de apă.

În felul acesta rezultă o polaritate electrică negativă pentru oxigen și o polaritate electrică pozitivă pentru cei 2 hidrogeni. Polaritatea respectivă se caracterizează printr-un moment electric molecular cu valoarea $1{,}85 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. C.G.S. cm (Debye).

Schema și parametrii moleculei de apă se prezintă în figura 1.

## 1.2.2. PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE

În afară de faptul că se poate găsi în cele 3 stări de agregare, solidă, lichidă și gazoasă și că trecerea între aceste stări constituie repere fixe de temperatură, apa este o substanță cu caracteristici deosebite care explică existența ei la suprafața globului, în cantități uriașe.

Aceste caracteristici sînt :

— densitate maximă (0,9999) la +3,98°C ;

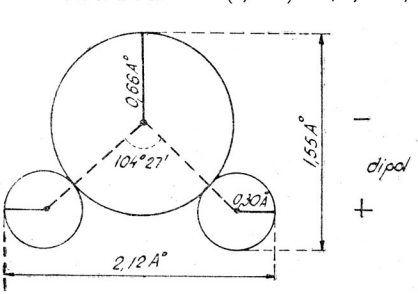



Fig. 1. Schema și parametrii aproximativi ai moleculei de apă.

— creșterea de volum la solidificare ;
— tensiune superficială foarte ridicată ;
— căldură specifică foarte mare ;
— căldură latentă de topire considerabilă ;
— conductibilitate termică ridicată ;
— constantă dielectrică mare și putere ionizantă considerabilă ;
— mare putere de dizolvare ;
— capacitate de a se combina ;
— proprietăți oxidante.

Aceste proprietăți și în plus cele mecanice, magnetice și electrice sînt explicate de structura moleculei de apă.

### 1.2.2.1. DISOCIEREA ȘI pH-UL APEI CHIMICE PURE

Apa fiind un electrolit slab, disociază foarte puțin în ioni :

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Se știe că ionul de hidrogen nu se găsește liber ci se hidratează cu o moleculă de apă formînd ionul de hidroniu, $H_3O^+$ dar pentru simplificarea calculelor se ia în considerație ionul simplu, $H^+$.

În termodinamică se operează cu activitățile ionilor în soluție, dar cum apa naturală este o soluție diluată, activitățile ionilor pot fi înlocuite cu concentrațiile acestora.

Se consideră echilibrul dintre moleculele de apă disociate și cele nedisociate :

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Aplicînd legea echilibrului rezultă :

$$K = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]}$$

Dar cantitatea moleculelor de apă disociate este foarte mică și deci $[H_2O]$, concentrația moleculelor de apă nedisociate poate fi considerată constantă, adică poate fi trecută în membrul 1 al relației de mai sus, rezultînd :

$$K[H_2O] = [H^+]\,[OH^-] = L_{H_2O}$$

Această nouă constantă, $L_{H_2O}$ , se numește produsul ionic al apei și prin măsurători la 25°C s-a găsit că are valoarea $1 \cdot 10^{-14}$.

Pentru apa pură concentrația ionilor de hidrogen este egală cu concentrația ionilor de oxidril, adică :

$$L_{H_2O} = [H^+]\,[OH^-] = [OH^-]^2 = [H^+]^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

și

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{L_{H_2O}} = 10^{-7}$$

Sörensen a definit exponentul de hidrogen, notat cu *p*H, ca fiind logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen :

$$pH = -\log [H^+]$$

Pentru apa pură $pH = -\log \cdot 10^{-7} = 7$

La fel, $pOH = -\log [OH^-] = -\log \cdot 10^{-7} = 7$

$$pH + pOH = 14 \; ; \; pH = 14 - pOH$$

## 1.3. SOLUȚII APOASE

În afară de apa chimică pură, sintetizată în laborator sau practic pură obținută prin distilări repetate sau prin deionizare cu schimbători de ioni, restul tuturor apelor, indiferent de proveniență sau de domeniul utilizării, sînt soluții ale diferiților componenți.

Se numesc soluții apoase acele sisteme în care una sau mai multe substanțe sînt dizolvate și repartizate uniform în masa solventului (apa).

Procesul de dizolvare trebuie privit în accepțiunea că nu este vorba de o simplă repartiție a moleculelor sau ionilor unor substanțe în mediul moleculelor sau ionilor apei, ci acest proces este legat în cea mai mare parte de diferite interacțiuni cu caracter fizic sau chimic.

### 1.3.1. PH-UL SOLUȚIILOR APOASE

S-a arătat că pentru apă pură, concentrația ionilor de hidrogen este egală cu concentrația ionilor oxidril, adică :

$$pH = pOH = 7$$

Pentru soluții în general, *p*H-ul variază între 0 și 14 :

$$pH + pOH = 14 \; ; \; pH = 14 - pOH$$

Astfel pentru o soluție cu concentrația în ioni de hidrogen egală cu 1 M,

$$pH = -\log [H^+] = -\log [1] = 0$$

iar pentru o soluție, a cărei concentrație în ioni $OH^-$ este egală cu 1 M,

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log [1] = 0$$
$$pH = 14 - pOH = 14 - 0 = 14$$

Scara *p*H-ului practic al soluțiilor este următoarea :

$pH = 0$—7, soluții acide

$pH =$ 7, soluții neutre

$pH = 7$—14, soluții bazice

*p*H-ul apelor joacă un rol important în activitatea vitală a organismelor vegetale și animale, a organismului uman precum și în procesele industriale, mari consumatoare de apă naturală.

## 1.3.2. SOLUBILITATEA ȘI PRODUSUL DE SOLUBILITATE

Să considerăm că o soluție saturată a unei sări oarecare de tipul $B_2A_3$ se află în echilibru cu cristalele sale. Echilibrul respectiv poate fi reprezentat prin ecuația :

$$B_2A_3 \rightleftarrows 2\,B^{3+} + 3\,A^{2-}$$
solid soluție soluție

Constanta de echilibru este :

$$K = \frac{[B^{3+}]^2 \cdot [A^{2-}]^3}{[B_2A_3]}$$

Pentru o temperatură dată, concentrația fazei solide $[B_2A_3]$ este o constantă și atunci numărătorul trebuie să fie constant, adică :

$[B^{3+}]^2 \cdot [A^{2-}]^3 = L_{B_2A_3}$ = constantă, numit produs de solubilitate.

Fiecare substanță solidă este caracterizată prin produsul de solubilitate și aceasta nu precipită în solvent (apă) atît timp cît produsul concentrației ionilor substanței în soluție nu depășește valoarea produsului de solubilitate.

Substanțele greu solubile au un produs de solubilitate foarte mic, totuși concentrația ionilor acestora în apele naturale este atît de scăzută încît, cu rare excepții (hidroxizii și sulfurile metalelor grele), nu se depun ca precipitate.

Solubilitatea substanțelor se determină ușor în mod practic, fiind numărul maxim de grame (solubilitatea exprimată în grame) sau numărul maxim de moli (solubilitatea molară) de substanță care se dizolvă într-un litru de soluție.

Pentru fiecare substanță, produsul de solubilitate se calculează din solubilități.

Între solubilitatea $S$ și produsul de solubilitate $L$ există o relație bine definită.

Dacă se dizolvă un mol de sare $B_2A_3$ într-un litru de soluție, vor exista $2+3$ ioni gram în soluție. Dacă se dizolvă $S$ moli de sare într-un litru de soluție, vor exista $2\,S+3\,S$ ioni gram, adică :

$$L_{B_2A_3} = [B^{3+}]^2 \cdot [A^{2-}]^3 = [2\,S]^2 \cdot [3\,S]^3 \text{ sau}$$

$$L_{B_2A_3} = 2^2 \cdot 3^3 \cdot S^{2+3}\,; \quad S = \sqrt[2+3]{\frac{L_{B_2A_3}}{2^2 3^3}}$$

Generalizînd pentru o sare de tipul $A_aB_bC_c$, relația dintre solubilitate și produsul de solubilitate este :

$$S = \sqrt[a+b+c]{\frac{L_{A_aB_bC_c}}{a^a \cdot b^b \cdot c^c}}$$

### 1.3.3. EXPRIMAREA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIILOR

Caracteristica cea mai importantă a unei soluții este compoziția calitativă și cantitativă. Dacă în compoziția calitativă interesează numai speciile de substanțe dizolvate, în compoziția cantitativă interesează atît speciile cît și concentrația acestora.

Există mai multe moduri de exprimare a concentrației diferitelor substanțe din soluție.

*Fracțiune de masă.* Fracțiunea de masă $C_i$ a unui component $i$ într-o soluție care conține $K$ componenți se determină cu ajutorul formulei :

$$C_i = \frac{g_i}{g_1 + g_2 + g_3 + \dots g_i + \dots g_k}$$

în care $g_1$, $g_2$, $g_3 \dots g_k$ reprezintă cantitățile componenților corespunzători exprimate în grame, kilograme sau alte unități de masă.

Adică fracțiunea de masă $C_i$ este egală cu numărul gramelor de component $i$ care se găsesc într-un gram de soluție.

*Procent de masă.* Este fracțiunea de masă amplificată cu 100, adică $100\ C_i$.

*Fracțiunea de volum.* Se utilizează în special pentru componenți gazoși dizolvați. Se aplică formula de mai sus exprimînd cantitățile în mililitri sau litri.

*Molaritate.* Prin concentrația exprimată în molaritate se înțelege numărul de moli sau fracțiuni de mol dintr-o substanță dizolvată într-un litru de soluție.

*Molalitate.* Exprimarea concentrației în molalitate are o utilizare tot mai restrînsă. Prin molalitate se înțelege numărul de moli sau fracțiuni de moli dintr-o substanță dizolvată într-un kilogram de soluție.

*Normalitate.* Prin normalitate se înțelege numărul de echivalenți gram (vali) sau fracțiuni de echivalenți-gram de substanță dizolvată într-un litru de soluție. Deoarece concentrația substanțelor în apa naturală este mică se preferă să se exprime aceasta în miliechivalenți (milivali).

*Titrul.* Prin titrul unei soluții se înțelege cantitatea în grame de substanță conținută într-un mililitru de soluție.

### 1.3.4. SOLUȚII DE GAZE ÎN LICHIDE

În mod obișnuit concentrațiile gazelor în soluții sînt neînsemnate și deci soluțiile sînt diluate. Excepție fac sistemele în care solubilitatea gazelor este foarte mare ca urmare a reacției chimice dintre gazul dizolvat și dizolvantul (de exemplu soluțiile de HCl, $NH_3$ în apă).

Solubilitatea gazelor depinde de următorii factori :

a) natura gazului și a dizolvantului ;

b) temperatură ;

c) presiune.

Pentru soluții diluate și la presiuni mici se respectă legea lui Henry : „la temperatură constantă solubilitatea unui gaz într-un dizolvant este direct proporțională cu presiunea gazului, exercitată la suprafața soluției".

La dizolvarea unui amestec de gaze, solubilitatea fiecăruia dintre ele este determinată de presiunea parțială și este de obicei egală cu solubilitatea gazului în stare pură la o presiune egală cu presiunea parțială în amestec.

Temperatura acționează invers, adică solubilitatea gazelor scade odată cu creșterea temperaturii (vezi tabela 1).

Acest fapt se poate explica considerînd echilibrul dintre gaz și soluție ca un echilibru dintre soluție și vapori, adică se ia în considerație variația presiunii parțiale a gazului exercitate la suprafața soluției în funcție de temperatură.

Matematic fenomenul se exprimă prin ecuația lui Clausius — Clapeyron :

$$C_v = RT^2 \frac{d \ln \cdot p}{dT}$$

în care :

$C_v$ — este căldura de vaporizare, exprimată în cal/mol ;
$R$ — este constanta gazelor, exprimată în l.atm/mol. grad ;
$T$ — este temperatura absolută, în °K ;
$p$ — este presiunea parțială a gazului.

*Tabela 1*

**Solubilitatea unor gaze în apă la diferite temperaturi și la presiunea de 1 atm**

| Gazul | Solubilitatea în 1 gaz (redus în condiții normale/l apă) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0°C | 20°C | 60°C | 100°C |
| $H_2$ | 0,02148 | 0,01819 | 0,01600 | 0,001600 |
| $O_2$ | 0,04889 | 0,03103 | 0,01946 | 0,0172 |
| $CO_2$ | 1,713 | 0,878 | 0,359 | — |
| $NH_3$ | 1,176 | 0,702 | — | — |

## 1.3.5. SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

Conductorii de curent electric sînt :
a) conductori de ordinul întîi (electronici) și
b) conductori de ordinul al doilea (ionici).

Din prima categorie fac parte metalele în stare solidă sau topită, care conduc curentul electric prin mișcarea electronilor liberi (gazului electronic) și care nu duc la modificări chimice ale materialului.

Din categoria a doua fac parte : soluțiile de săruri, de acizi și baze, precum și unele substanțe în stare topită care conduc curentul electric prin mișcarea ionilor pozitivi (cationi) și a ionilor negativi (anioni). Caracteristic pentru conductorii de ordinul al doilea (soluțiile de electroliți) este existența unor transformări chimice la electrozi, iar conducerea curentului este condiționată de existența ionilor în soluție (disocierea electrolitică).

### 1.3.5.1. DISOCIEREA ELECTROLITICĂ

În moleculele sau în cristalele combinațiilor cu legătură ionică nu se găsesc atomi neutri ai elementelor ci ionii lor. De exemplu, sulfatul de cupru este format din ionii $Cu^{2+}$ și $SO_4^{2-}$ nu numai în soluții apoase ci și în oricare din stările de agregare.

La dizolvarea sulfatului de cupru în apă, trecerea ionilor în soluție (ionizarea) se produce prin interacția lor cu moleculele de apă (hidratarea ionilor).

Apa fiind un mediu cu permeabilitate dielectrică ( $\varepsilon$ ) mare slăbește forța de atracție electrostatică dintre ionii dizolvatului, care conform legii lui Coulomb se prezintă prin relația :

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon r^2}$$

Solvenții cu constantă dielectrică mică (de exemplu benzenul) nu favorizează disocierea.

Moleculele de apă sînt puternic polare și sub acțiunea cîmpurilor electrice, create de ionii electrolitului, sînt atrase și orientate în jurul acestor ioni (fig. 2 și 3).

Procesul de disociere a electroliților în apă se amplifică și datorită proprietăților moleculelor de apă de a se lega prin punți de hidrogen.

### 1.3.5.2. HIDRATAREA IONILOR

Ca și disocierea electrolitică, hidratarea joacă un rol deosebit în procesul de dizolvare. În plus, hidratarea împiedică recombinarea ionilor în molecule și deci favorizează disocierea electrolitică. Interacția ion-dipolul apei este cea mai intensă la hidratarea ionilor pozitivi cu rază mică (de exemplu $Li^+$) și în special a ionilor cu rază mică și cu sarcină electrică mare (de exemplu $Al^{3+}$).

Hidratarea ionilor este funcție de căldura de hidratare (energia de hidratare). Cu cît un ion are o rază mai mică și o sarcină mai mare cu cît

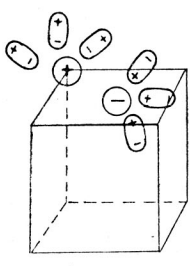


Fig. 2. Învingerea forțelor rețelei unui cristal ionic prin hidratare.

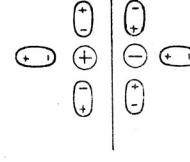


Fig. 3. Disocierea unei molecule de electrolit sub acțiunea moleculelor polare ale apei.

energia de hidratare este mai mare, adică cu atît se hidratează și se dizolvă mai ușor.

În tabela 2 se prezintă căldura de hidratare pentru o serie de ioni mai importanți.

*Tabela 2*

**Căldura de hidratare a unor ioni în kcal/ion g**

| Ionul | Căldura de hidratare | Ionul | Căldura de hidratare | Ionul | Căldura de hidratare |
|---|---|---|---|---|---|
| $H^+$ | 263 | $Mg^{2+}$ | 470 | $F^-$ | 113 |
| $H_3O^+$ | 110 | $Ca^{2+}$ | 375 | $Cl^-$ | 79 |
| $Li^+$ | 121 | $Sr^{2+}$ | 338 | $Br^-$ | 72 |
| $Na^+$ | 98 | $Ba^{2+}$ | 312 | $I^-$ | 63 |
| $K^+$ | 80 | $Zn^{2+}$ | 501 | $OH^-$ | 116 |
| $Rb^+$ | 74 | $Cd^{2+}$ | 443 | $NO_3^-$ | 72 |
| $Cs^+$ | 63 | $Ag^+$ | 109 | $SO_4^{2-}$ | 243 |
| $NH_4^+$ | 79 | $Tl^+$ | 80 | $HCOO^-$ | 93 |

### 1.3.5.3. CRITERII TERMODINAMICE DE DIZOLVARE

Condiția termodinamică pentru ca o substanță să treacă în soluție este :

$$(H_1 - H_2) - T(S_1 - S_2) > 0$$

în care $H_1 - H_2$ reprezintă variația entalpiei (variabilă termodinamică care controlează conținutul calorific al sistemului) și $S_1 - S_2$ reprezintă variația entropiei (variabilă termodinamică care arată gradul de ordonare a sistemului).

Din examinarea relației de mai sus se observă că diminuarea entalpiei este una din cauzele care favorizează dizolvarea, manifestîndu-se printr-un conținut calorific pozitiv de dizolvare. La fel, creșterea entropiei favorizează dizolvarea pentru că acesta este sensul de trecere de la starea ordonată a sistemului cristalizat (solid) la starea mult mai dezordonată din soluție.

Dacă entropia nu crește sau chiar scade ($S_2 < S_1$) atunci dizolvarea trebuie pusă pe seama variației entalpiei sistemului.

Se poate afirma că în dizolvare influență mai mare are entalpia față de entropie, însă ambele mărimi depind de interacțiile dintre moleculele dizolvantului și moleculele dizolvatului.

Notînd cu $s$ moleculele de substanță care se dizolvă, cu $a$ moleculele de dizolvant (apă), cu $\varphi_s$ **interacțiile mutuale dintre** moleculele dizolvatului, cu $\varphi_a$ interacțiile dintre moleculele dizolvantului și prin $\varphi_{as}$ interacțiile dintre moleculele de dizolvat cu moleculele de dizolvant, deosebim următoarele ecuații :

$$1)\ \varphi_{ss} = \varphi_{sa} = \varphi_{aa}$$
$$2)\ \varphi_{ss} < \varphi_{sa} > \varphi_{aa}$$
$$3)\ \varphi_{ss} > \varphi_{sa} < \varphi_{aa}$$

În prima situație interacțiile sînt egale, entalpiile sînt egale ($H_1 = H_2$) și dizolvarea trebuie pusă numai pe seama entropiei. Dacă aceasta din urmă crește ($S_2 > S_1$) substanța se va dizolva.

În situația a doua rezultă că în timpul agitării (amestecării) se satisface inegalitatea $H_1 < H_2$, între $s$ și $a$ există interacții puternice și dizolvarea este exotermică. Pe de altă parte, din cauza interacțiilor puternice, entropia scade (ordonarea sistemului crește). La temperatură obișnuită există relația :

$$(H_1 - H_2) > T\,(S_1 - S_2)$$

și deci dizolvarea depinde mai mult de diminuarea entropiei.

Acesta este cazul dizolvării unei sări în apă. Ionii se înconjoară cu molecule de apă (polare), se hidratează și va crește ordonarea sistemului. Totuși, dizolvarea nu este totală din cauza atingerii concentrației de saturație.

În situația a treia, rezultă că $H_1 < H_2$, procesul este endotermic și va avea loc o creștere atît a energiei interne cît și a entalpiei. Substanțele nu manifestă tendință de dizolvare.

Pe de altă parte, dacă are loc o creștere a entropiei chiar dacă predomină efectul entalpiei, nu se poate trage concluzia că substanța este absolut insolubilă. Astfel, la dizolvarea $SiO_2$ în apă, entalpia crește întrucîtva, dar deoarece crește lent și entropia, bioxidul de siliciu manifestă foarte slabe tendințe de dizolvare.

Însă din cauza predominării influenței entalpiei, soluția ajunge repede la saturație și practic silicea nu se dizolvă.

## 1.3.6. SOLUȚII COLOIDALE

În afară de suspensiile vizibile cu ochiul liber și în afară de soluțiile reale, apa mai poate conține și transporta diferite substanțe în stare coloidală.

Încadrarea prin dimensiuni și proprietăți a soluțiilor coloidale între soluțiile reale și suspensii vizibile se prezintă în tabela 3.

*Tabela 3*

**Dimensiunea și proprietățile particulelor coloidale**

| Dimensiunea particulelor în microni | | | |
|---|---|---|---|
| $10^3$ – $10^2$ – 10 | Emulsii și suspensii | Vizibile cu microscopul | Se reține pe hîrtie de filtru ordinară |
| 1 – $10^{-1}$ – $10^{-2}$ – $10^{-3}$ | Soluții coloidale | Vizibile cu ultra-microscopul | Nu se reține pe hîrtie de filtru ordinară |
| 10 | Soluții reale | Invizibile | |

După cum se observă din figura 4 o soluție coloidală este caracterizată prin conținutul în particule de substanță cu dimensiunile cuprinse între $10^{-7}$ și $10^{-4}$ cm.

Particulele coloidale sînt macromolecule cu forme foarte variate : sferice, prismatice, tubulare, aciculare etc. și din această cauză dimensiunea nu este suficientă pentru a caracteriza particulele coloidale. Fixarea unui număr limită de atomi (de exemplu 100) care să fie conținuți în macromolecula coloidală ar fi posibil o caracteristică mai convingătoare pentru mărimea particulelor coloidale.

În mod obișnuit, sistemele coloidale se împart în sisteme hidrofobe și sisteme hidrofile, după caracteristicile particulelor coloidale pe care le conțin.

Coloizii hidrofobi sînt dispersii fine de substanțe anorganice insolubile în soluții apoase (soli). Aceștia se caracterizează prin :

— capacitate mare de a se coagula sub influența electroliților ;

— floculare ireversibilă ;

— capacitate slabă de peptizare.

Exemple de coloizi hidrofobi : sulful, aurul, iodura de argint, sulfura de arsen (III) etc.

Coloizii hidrofili (geli) sînt dispersii fine de substanțe organice în soluții apoase. Se caracterizează prin :

— viscozitate apreciabilă ;

— insensibili la adăugarea electroliților ;

— prin concentrarea soluțiilor formează coacervate, dar prin diluarea soluțiilor revin la starea inițială ;

— suspensiile sînt foarte hidratate, iar după uscare la sec devin higroscopice.

Exemple de coloizi hidrofili : albumina, amidonul, gelatina, etc.

Particulele coloidale au sarcină electrică și stabilitatea sistemelor coloidale se bazează tocmai pe respingerea dintre particulele încărcate cu electricitate de același semn. Dacă un precipitat ionic, de exemplu iodura de argint, se introduce în apă distilată, după cîteva minute se atinge echilibrul de dizolvare, exprimat prin produsul de solubilitate :

$$AgI \rightleftarrows Ag^+ + I^- ; \qquad \frac{[Ag^+]\cdot[I^-]}{[AgI]} = L_{AgI} = 10^{-16}$$

Ionii $Ag^+$ și $I^-$, eliberați prin dizolvarea parțială, nu sînt atrași la suprafața particulelor fazei solide cu aceeași intensitate, ci în mod preferențial. Cercetările au stabilit că ionii de $I^-$ sînt atrași de 10 000 de ori mai mult față de ionii de $Ag^+$ și de aceea particulele coloidale de iodură de argint sînt încărcate cu sarcină negativă.

Particulele coloidale se caracterizează printr-un strat dublu electric. Cînd la suprafața acestor particule sînt absorbiți ioni de aceeași natură cu precipitatul sau alți ioni determinați de potențialul adecvat, atunci se poate considera că acești ioni au devenit parte comună a fazei solide căreia i-au transmis sarcina.

În același timp, în jurul suprafeței fazei solide se mențin alți ioni din soluție cu sarcină de semn contrar față de ionii adsorbiți și care nu mai au o mișcare liberă din cauza cîmpului de forțe electrostatice creat. Deci stratul dublu electric sau „stratul dublu Helmholtz" se compune din stratul ionilor adsorbiți la suprafața fazei solide și din stratul ionilor cu sarcini de semn contrar, din faza lichidă, atrași prin forțe electrostatice. Existența

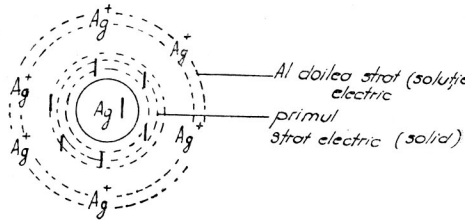



Fig. 4. Stratul dublu electric la particula coloidală de iodură de argint.

celui de al doilea strat electric concură la stabilitatea sistemului coloidal. Reluînd exemplul cu AgI, acesta poate fi explicat în figura 4.

La adăugarea unui electrolit, acesta perturbă stabilitatea celui de al doilea strat electric, cauză suficientă pentru determinarea coagulării coloizilor hidrofobi.

Schilze şi Hardy au stabilit că sensibilitatea spre a coagula a coloizilor hidrofobi este funcţie de sarcina de semn contrar a ionilor din electrolitul adăugat şi că sensibilitatea de coagulare creşte cu atît mai repede cu cît sarcina ionilor electrolitului este mai mare.

Eficienţa de coagulare a electroliţilor se ia în funcţie de „pragul de coagulare" exprimat în milimoli/litru de electrolit capabil să provoace coagularea.

În tabela 4 se prezintă pragurile de coagulare pentru cazurile cele mai tipice de coloizi.

*Tabela 4*

**Valorile medii ale produşilor de coagulare pentru diferiţi e li (în m·moli/litru)**

| Soli | Ioni cu sarcină contrară | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Mono-valenţi | Bi-valenţi | Tri-valenţi | Tetra-valenţi |
| *Negativi* | | | | |
| $As_2S_3$, ..... prag de coagulare | 55 | 0,69 | 0,091 | 0,09 |
| Au ..... prag de coagulare | 24 | 0,38 | 0,006 | 0,0009 |
| AgI ..... prag de coagulare | 142 | 2,43 | 0,068 | 0,013 |
| *Pozitivi* | | | | |
| $Fe_2O_3$ ..... prag de coagulare | 11,8 | 0,21 | — | — |
| $Al_2O_3$ ..... prag de coagulare | 52 | 0,63 | 0,080 | 0,053 |

Pragurile de coagulare pentru ionii cu sarcină contrară, mono-, bi-, tri-, şi tetravalenţi se află între ele în rapoartele : $1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 : (1/4)^6$.

Coloizii hidrofobi pot fi protejaţi împotriva tendinţei de coagulare prin adăugarea de coloizi hidrofili. Astfel o soluţie coloidală de aur nu flocu-

leză la adăugarea electrolitului NaCl, dacă în prealabil s-a adăugat gelatină. Explicația constă în faptul că particulele hidrofobe de aur s-au acoperit la suprafață cu pelicule fine de gelatină (coloid hidrofil) formînd în ansamblu un sistem coloidal hidrofil. Pentru determinarea acțiunii protectoare, s-a propus „numărul de aur", adică numărul minim de miligrame din coloidul hidrofil necesar pentru prevenirea coagulării a 10 $cm^3$ soluție de aur, la adăugarea a 1 $cm^3$ soluție 10% de clorură de sodiu.

Astfel, pentru hidroxidul de fier, numărul de aur al gelatinei este 5, iar al dextinei este 20.

## 14. CIRCUITUL APEI ÎN NATURĂ

Imensa rezervă de apă este răspîndită în natură după cum urmează :
— Rezerva totală de apă : 1 370 milioane $km^3$ ;
— Rezerva de apă dulce : 500 000 — 1 milion $km^3$ în fluvii, lacuri și apă subterană și : 25 milioane $km^3$ de apă dulce în calote glaciare ;
— Rezerva de apă în atmosferă : 50 000 $km^3$ (vapori și nori) ;
— Anual cad pe continente : 120 000 $km^3$ de apă din precipitații ;
— Anual se evaporă : 500 000 $km^3$ de apă.

Circuitul apei în natură este un proces foarte complex pentru că în urmărirea acestuia trebuie să se țină seama de trei factori mai importanți :
a) localizarea diferitelor forme de apă ;
b) trecerea apei între diversele stadii de cazare ;
c) sectoarele consumatoare de apă.

O serie de calcule efectuate au arătat că pe timp de 1 an, 1 $m^3$ de suprafață terestră primește aproximativ 1 milion de kilocalorii din energia solară, căldură capabilă să vaporizeze un strat de apă cu grosimea de 1—1,30 m.

Vîntul este acela care după evaporare asigură circulația și repartiția vaporilor de apă în atmosferă.

În funcție de temperatură și de gradul de saturație al aerului, apa poate condensa în particule foarte fine (ceață) sau în particule mai grosiere, lichide sau solide (norii). În condiții prielnice, norii dau naștere la precipitații care cad pe suprafața pămîntului sub formă de ploaie, grindină sau zăpadă.

O parte din apa de precipitație cade în fluvii, mări și oceane de unde reîncepe ciclul de evaporare, însă altă parte din apa condensată, sosită pe uscat, urmează căi diferite.

Astfel, aproximativ o pătrime formează șuvoaie sau torenți, se scurge prin pîraie, rîuri, fluvii și ajunge în mări și oceane. Aproximativ jumătate din apa de precipitații, după atingerea uscatului încălzit, se evaporă imediat. Aceasta în special acolo unde nu există posibilități de a fi transportată în mări și oceane (Sahara). La această apă evaporată se adaugă și aceea provenită din transpirația animalelor și vegetalelor.

O altă parte din apa de precipitații, căzută pe uscat (aproximativ 25%), se infiltrează în sol, ridicînd nivelul apelor freatice sau mărind debitul izvoarelor subterane. De asemenea, în afară de faptul că apa poate fi ca-

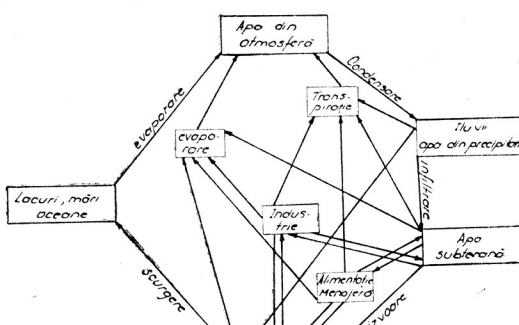



**Fig. 5.** Circuitul apei în natură și între diferite domenii de utilizare.

zată în sol prin capilaritate sau evaporare în cavități, ea poate forma mici rîuri subterane.

Trebuie amintit și faptul că o foarte mică fracțiune din apele de precipitații cade pe sol sub formă de zăpadă, care se topește sau care formează ghețarii.

În afară de infiltrație, apele subterane pot să mai fie ape fosile, conservate în strate geologice etanșate și ape juvenile, sintetizate în profunzimea scoarței terestre.

Ținînd cont și de utilizarea apei în diferite domenii de activitate, circuitul acesteia se completează așa cum se prezintă în figura 5.

## 1.4.1. APA ÎN RELAȚII CU ATMOSFERA

În atmosferă, apa poate să existe în toate cele trei stări de agregare : gazoasă, lichidă și solidă. Ultimele două stări se află în suspensie.

Atunci cînd apa din atmosferă atinge o saturație limită și în funcție de condițiile climatice (în special temperatură) ea cade la suprafața pămîntului sub formă de precipitații.

Cercetările au arătat că 0,1 $cm^3$ de $CO_2$ solid produc condensarea și deci dispariția a 8 $m^3$ de ceață. Explicația constă în faptul că zăpada carbonică pulverizată constituie nuclee de condensare. Experiența a fost utilizată cu succes la declanșarea ploilor artificiale. Și alte substanțe chimice pulverizate din avion (AgI, NaCl) pot provoca ploi artificiale.

Multă vreme s-a crezut că apa din precipitații este o apă pură, neminerealizată, dar odată cu căderea unor ploi sau zăpezi de culoare deosebită (galbene, roșcate, brune) această credință a trebuit să fie reconsiderată.

Totuși, trebuie arătat că în timp ce după o lungă perioadă de secetă prima ploaie căzută va spăla particulele străine din atmosferă și va fi impură, ploile următoare vor conține o apă tot mai pură. În urma unor numeroase analize efectuate s-a constatat că apa de ploaie conține :

— Gaze dizolvate din atmosferă în raport cu presiunea lor parțială :

Azot . . . . . 16,3 mg/l ;
Oxigen . . . . . 9,15 mg/l ;
Bioxid de carbon . . . . . 2,8 mg/l.

În cursul unei ploi, primele picături sînt mai bogate în bioxid de carbon în raport cu ultimele.

— Gaze rezultate în atmosferă datorită descărcărilor electrice, așa cum sînt derivații azotului : NO, $NO_2$, $NH_3$. În egală măsură apa de ploaie poate să antreneze unele gaze sau produse solide datorate poluării cu fumurile industriale și menagere ($SO_2$, $H_2S$, $CO_2$ etc.).

— Materii minerale și organice dizolvate. De multe ori apa de ploaie conține izotopi radioactivi, proveniți în atmosferă prin poluare, cu perioade de înjumătățire variate : $I^{131}$ (8 zile), $Sr^{89}$ (53 zile), $C_s^{144}$ (288 zile), $Sr^{90}$ (25 ani), $Cs^{137}$ (33 ani), $Cs^{135}$ ($3 \cdot 10^6$ ani).

— Particule fine solide, minerale și organice, aflate în suspensie în atmosferă și antrenate pe sol odată cu apa de ploaie.

— Bacterii diferite.

Apele de la suprafață și subterane dizolvă parte din gaze prin simplul contact cu aerul atmosferic, sau cu aerul din fisurile și cavitățile scoarței terestre pînă la atingerea echilibrului de saturație. Așa se explică existența în aceste ape a gazelor : $CO_2$, $O_2$, $N_2$, $H_2$, Ar, He, $NH_3$, $CH_4$ etc.

## 1.4.2. APA ÎN RELAȚII CU MINERALELE ȘI ROCILE

### 1.4.2.1. MINERALIZAREA APELOR

O importanță deosebită pentru studierea chimismului apelor o constituie acțiunea de dizolvare a unor componente din minerale și roci prin contactul nemijlocit.

Dizolvarea mineralelor și rocilor de către apele care circulă la suprafață sau în subsol, depinde de mai mulți factori :

1) natura rocilor și mineralelor ;
2) suprafața de contact (finețea și porozitatea rocilor) ;
3) timpul de contact ;
4) temperatura.

Unele minerale se dizolvă în apă fără intervenția unor reacții chimice : clorurile alcaline, calcarele, gipsurile etc., iar altele se dizolvă în urma unor procese mai complexe cum sînt : hidroliza, hidratarea, oxido-reducerea, activitatea microorganismelor, etc.

Un conținut mai mare al apelor curgătoare în anumite substanțe constituie indicii sigure că aceste ape au străbătut roci bogate în substanțele respective.

### 1.4.2.1.1. Dizolvarea prin hidratare

Hidratarea constă în pătrunderea apei în sistemul reticular al cristalelor, formînd compuşi chimici cu un anumit număr de molecule de apă. Astfel este cazul hidratării anhidridului, $CaSO_4$, formînd gipsul, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ ; sulfatului de cupru incolor, $CuSO_4$, formînd $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ de culoare albastră ; hidratarea diferitelor minerale argiloase etc.

O caracteristică importantă a sărurilor hidratate este aceea că numărul moleculelor de apă poate să varieze în funcţie de temperatură şi de umiditatea atmosferică :

$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3\,H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4$$
$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O \rightleftarrows Na_2B_4O_7 \cdot 5\,H_2O \rightleftarrows Na_2B_4O_7$$

Hidratarea are ca efect labilizarea mineralelor şi deci dizolvarea acestora.

### 1.4.2.1.2. Dizolvarea prin hidroliză

Hidroliza este un alt proces chimic important prin care se realizează atacul apei asupra mineralelor din roci.

Sărurile formate din acizi slabi cu baze tari, din acizi tari cu baze slabe sau din acizi slabi cu baze slabe suferă fenomenul de hidroliză, adică formează cu apa compuşi slab disociaţi.

Iată cîteva exemple :

$$CaCO_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 + H_2O + CO_2$$
$$FeSO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + H_2SO_4$$
$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \rightleftarrows 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2SO_4$$
$$FeCO_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + H_2O + CO_2$$
$$CuS + 2\,H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2 + H_2S$$

Procesele de hidroliză se continuă pînă la atingerea echilibrelor respective, dar rezultatul final al hidrolizei este dizolvarea.

### 1.4.2.1.3. Dizolvarea prin procese redox

Prezenţa oxigenului în apele acide conduce la oxidarea unor roci şi implicit la solubilizarea lor. De exemplu, sideroza, $FeCO_3$, insolubilă, sub acţiunea oxigenului trece în carbonatul acid de fier, $Fe(HCO_3)_2$ solubil. Pe de altă parte, hidrogenul dizolvat în ape şi microorganismele acţionează ca reducători, facilitînd dizolvarea unor roci.

Reducătorii ca substanţele organice şi microorganismele acţionează asupra unor ioni dizolvaţi conducînd la modificarea compoziţiei apelor. Procesele acestea, reducătoare, se produc cu o deosebită intensitate asupra nitraţilor şi sulfaţilor :

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2 \rightarrow NH_3$$
$$SO_4^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow S_2 \rightarrow H_2S$$

Iată motivul pentru care apele cu vegetaţie abundentă în descompunere dezvoltă mirosul caracteristic de hidrogen sulfurat.

#### 1.4.2.1.4. **Dizolvarea datorită *p*H-ului**

În mod obișnuit, *p*H-ul apelor naturale se situează în jurul valorii 7. Atunci cînd apele conțin cantități mari de acizi humici, acid carbonic, hidrogen sulfurat, substanțe poluante etc., au caracter acid ($pH < 7$) și solubilizează rocile cu caracter alcalin (oxizi, carbonați). În schimb, cînd apele conțin cantități apreciabile de carbonați alcalini și alcalino-teroși ($CaCO_3$, $MgCO_3$) au caracter alcalin și solubilizează rocile cu minerale acide (sulfați și nitrați).

#### 1.4.2.1.5. **Dizolvarea sub influența bacteriilor**

Prin descompunerea materiilor organice (în special vegetale) de către bacterii rezultă acizi organici, care se întîlnesc adesea în apele de izvor.

#### 1.4.2.1.6. **Dizolvarea sub influența bioxidului de carbon**

O proprietate însemnată a apei este aceea de a dizolva calcarele conform echilibrului :

$$\underset{\text{solid}}{CaCO_3} + H_2O + CO_2 \rightleftarrows \underset{\text{soluție}}{Ca(HCO_3)_2}$$

Aceste reacții de echilibru explică formarea peșterilor și depunerea ulterioară a stalagtitelor și stalagmitelor.

#### 1.4.2.1.7. **Antrenarea unor componente din argile, marne și nisipuri**

Conținutul argilelor și marnelor în săruri solubile este slab. În plus aceste sedimente sînt impermeabile și deci apa poate dizolva numai eventualele săruri existente la suprafața argilelor și marnelor. Totuși, caracteristic pentru apele cazate pe aceste roci sau care le drenează rămîne conținutul mai ridicat în bioxid de siliciu.

În funcție de granulația nisipurilor, apele care le spală pot fi limpezi (nisipuri grosiere) sau pot conține multe particule în suspensie (nisipuri fine). Caracteristic pentru astfel de ape este conținutul scăzut de săruri minerale. Excepție fac apele care vin în contact cu nisipurile de pe plajele lacurilor, mărilor și oceanelor care deja sînt sărate.

#### 1.4.2.1.8. **Dizolvarea unor componente din gipsuri**

În afară de sulfatul de calciu, depozitele de gipsuri mai conțin sulfat de magneziu și cloruri de sodiu și potasiu. Analizele chimice ale apelor, care au stat în contact mai multă vreme cu astfel de depozite, arată conținuturi ridicate în ionii $SO_4^{2-}$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Cl^-$, $Na^+$, $K^+$. Caracteristic este și faptul că raportul Na/K este supraunitar.

Cu cît o apă este mai bogată în cloruri alcaline cu atît acțiunea de dizolvare a gipsurilor și calcarelor este mai pronunțată.

### 1.4.2.2. PROCESE CARE MODIFICĂ COMPOZIȚIA APEI

#### 1.4.2.2.1. Adsorbția și schimbul ionic

Se disting două aspecte caracteristice :

— adsorbția ionilor minerali de către substanțele coloidale în suspensie sau depuse ;

— schimbul ionic dintre soluția apoasă și rocile de contact.

Particulele coloidale din apă, constituite în principal din humus și minerale argiloase adsorb la suprafața lor ionii $K^+$, $Na^+$, $NH_4^+$, $Fe^{2+}Fe^{3+}$, și respectiv $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$ etc. Aceleași procese se petrec și cu particulele coloidale de la suprafața solului, care au acțiune fertilizantă, reținînd ionii minerali în stratul necesar dezvoltării plantelor.

Argilele, humusul și turbele posedă o pronunțată capacitate de a schimba ionii lor cu ionii din ape. Astfel, la trecerea apei prin roci argiloase, ionii de calciu sînt reținuți de către argile în schimbul ionilor de sodiu eliberați în apă. În cazul în care apele sînt mai bogate în săruri de amoniu iar argilele mai bogate în calcar, atunci argilele reține ionii de amoniu și eliberează în apă ionii de calciu. Aceleași fenomene pot avea loc și atunci cînd apele sînt bogate în ioni de potasiu :

$$[\text{Argilă} - Ca_2]^{2+} + 2\,KCl \rightleftarrows [\text{Argilă} - K_2]^{2+} + 2\,CaCl_2$$

Ca o consecință a schimbului ionic este și faptul că atunci cînd apa de mare inundă terenuri calcaroase, acestea din urmă se vor decalcifia.

În cazul anionilor, o argilă bazică poate schimba anionii conducînd la o creștere a alcalinității apei :

$$[\text{Argilă} - (OH)_2]^{2-} + K_2HPO_4 \rightleftarrows [\text{Argilă} - HPO_4]^{2-} + KOH$$

Adsorbția prin schimb ionic are loc în conformitate cu regula Panet-Fajans-Hahn :

— dintre doi ioni de aceeași concentrație se adsoarbe preferențial ionul cu sarcină electrică mai mare ;

— dintre doi ioni cu aceeași sarcină se adsoarbe mai puternic ionul a cărui concentrație este mai mare ;

— dacă doi ioni au aceeași concentrație în apă și aceeași sarcină electrică, se adsoarbe mai puternic ionul care are : o solubilitate mai redusă, un grad de disociere mai mic, un grad mai mare de covalență și o polaritate electrică mai mare.

În literatura de specialitate sînt cunoscute trei serii care arată preferința de fixare prin schimb ionic :

— seria lui Hauser, $H > Al > Ba > Sr > Ca > Mg > K > Na > Li$ ;

— seria lui Noll, $Mg > Al > Sr > Ba > Ca > Rb > K > Na > Li$ ;

— seria lui Schoeller, $H > Rb > Ba > Sr > Ca > Mg > K > Na > Li$ .

În aceste serii, puțin diferite între ele, se reflectă în bună parte aplicabilitatea regulilor de mai sus.

Cantitatea de ioni din soluție, adsorbiți de o fază solidă, nu este nelimitată. Aceasta se matematizează prin izoterma lui Freundlich,

$$x/m = kc^{1/n}$$

în care : $x$ — cantitatea ionului adsorbit, în mg, g, moli ;
$m$ — masa fazei solide adsorbante, în mg, g, moli ;
$c$ — concentrația ionului din soluție ;
$k$, $n$ — constante.

Ecuația reprezintă o parabolă de ordinul n și se aplică pentru soluțiile cu concentrație moderată.

În schimb, pentru soluțiile diluate sau saturate, adsorbția decurge în conformitate cu relația lui Langmuir :

$$x/m = K \cdot s \cdot c/1 + K \cdot c$$

în care : $x$, $m$ și $c$ — au aceeași semnificație ca mai sus ;
$s$ — capacitatea de schimb a fazei adsorbante ;
$K$ — constantă, determinată experimental.

Procesele de adsorbție la suprafață și prin schimb ionic modifică foarte mult compoziția chimică a apelor.

#### 1.4.2.2.2. Concentrarea prin evaporare

Concentrația în săruri a apelor poate să varieze în timp datorită în primul rînd unor noi dizolvări de săruri din rocile pe care le drenează sau cu care se află în contact.

În al doilea rînd, concentrarea în săruri a apelor se datorează evaporării. Fenomenul capătă o importanță deosebită în condițiile unui climat cald cu vînturi puternice și se exercită în special asupra apelor din bazinele închise.

### 1.4.3. POLUAREA APEI

Una din legile predominante ale naturii în modelarea Universului este legea echilibrului, care poate fi observată de la o reacție chimică de laborator și pînă la marea lege a atracției universale. Deosebit de evidentă apare această lege dacă se studiază evoluția viețuitoarelor.

Ființele vii s-au dezvoltat, au trăit și s-au perfecționat într-un mediu fizico-chimic dat, unele în raport cu altele, adică s-au supus legii echilibrului biologic. Specia umană nu poate trăi în afara acestor condiții de echilibru, dar datorită capacității ei de a raționa, a căutat să-și apropie și să perfecționeze factorii favorabili vitalității (reproducere, dezvoltare) și să lupte împotriva factorilor defavorabili (maladii, moarte).

Pe o anumită treaptă de dezvoltare, omul și-a dat seama că însăși deșeurile vieții fiziologice sînt toxice pentru organism și că acestea contribuie la înmulțirea dușmanilor omului așa cum sînt toate sorturile de microbi patogeni. Civilizația a adus odată cu ea o nouă concepție asupra conviețuirii în comun și prin măsurile igienice individuale sau de grup a eliminat în bună parte pericolul deșeurilor din mediul ambiant.

În secolul XX, reziduurile subzistenței grupurilor omenești încetează să mai fie numai cele fiziologice și, din păcate, acestora li se adaugă în progresie geometrică, rezidiile provenite din activitatea industrială a omului contemporan. Produsele industriale, fie accidental, fie cel mai adesea din cauza destinării lor, tind să altereze fizic și chimic mediul na-

tural pe care l-au modelat erele geologice. Este uşor de înţeles că specia umană, cu toată superioritatea ei intelectuală, riscă să se găsească plasată în condiţii contrare acelora care-i asigură o comportare normală ; echilibrele biologice pot să se rupă, procesele fiziologice intime pot să fie blocate datorită intervenţiei unor factori pur artificiali.

Desigur că nu trebuiesc exagerate aceste probleme, dar dacă omul a învăţat să se servească de legile naturii pentru plăcerea sa imediată, se impune ca el să înveţe să lupte împotriva consecinţelor nefaste antrenate de industrializare.

Poluarea este introducerea în mediu ambiant, de către om, a factorilor nocivi, provenind din viaţa sa fiziologică şi din activitatea industrială.

Poluarea afectează în egală măsură apa, aerul şi solul, cu consecinţe nefaste asupra întregului regn animal şi vegetal.

Însă, în cele ce urmează se va trata pe scurt numai poluarea apelor.

### 1.4.3.1. APELE DE SUPRAFAŢĂ

Dintr-un început trebuie precizat că apele de suprafaţă au cele mai mari şanse să fie poluate. În urma unor ploi violente, apele de şiroire, de spălare, torenţii, antrenează tot felul de materii : dejecţii ale tuturor animalelor, cadavre, deşeuri industriale şi odată cu acestea se introduc în apele curgătoare microorganisme patogene, viruşi, substanţe toxice. În plus, fără prea mult discernămînt, omul introduce în apele de suprafaţă, apele reziduale urbane sau industriale.

Astfel de cele mai multe ori, apele menagere sau apele reziduale din industriile de tăbăcărie, hîrtie, zahăr, coloranţi, miniere, chimice etc. sînt deversate direct în apele curgătoare fără vreo epurare prealabilă.

În egală măsură, pe suprafaţa multor ape curgătoare sau lacuri se văd pelicule cu reflexe irizante, datorite poluării cu derivaţi ai petrolului. Unele ape, care altă dată încîntau ochiul prin limpezimea şi vegetaţia reconfortantă de pe maluri, în prezent au un aspect dezagreabil : apa este turbure, din ea se degajă bule de bioxid de carbon şi de hidrogen sulfurat, la margine apar peşti morţi, vegetaţia este în semiuscare.

### 1.4.3.2. APELE SUBTERANE

Se poate afirma că poluarea apei subterane este mai periculoasă decît poluarea apei de suprafaţă, întrucît constituie principala sursă de apă potabilă. Apa unui rîu poluat se infiltrează şi ajunge în puţurile săpate în terasă de către locuitorii satelor. Cum aceste puţuri de terasă se găsesc la mică adîncime stratul de sol străbătut nu poate avea capacitatea suficientă de reţinere a substanţelor nocive şi de aceea în apa aceasta se pot găsi microbi şi în plus : detergenţi sintetici, produşi petrolieri, fenoli, cianuri, pesticide, insecticide, ierbicide etc.

Deseori s-au semnalat pînze de apă freatică, foarte bogate în săruri, provenite din utilizarea abundentă a îngrăşămintelor chimice. În plus, trebuie să arătăm că apa subterană poate fi poluată cu periculoasele ape reziduale, provenite din industria nucleară.

#### 1.4.3.3. AUTOEPURAREA APELOR

Circulația apelor în natură ca : evaporarea, precipitațiile, infiltrarea în sol constituie și un sistem natural de purificare, dar aceasta nu este suficient în cazul poluării de origine industrială. Totuși este cazul să arătăm unele procese naturale care contribuie la autopurificarea apelor :

1) *Filtrarea.* Solul constituie un filtru natural pentru suspensiile cele mai fine din apă. De asemenea, particulele constituente ale solului adsorb la suprafața lor multe bacterii și compuși nocivi. În egală măsură, substanțele antibiotice din sol au o activitate destructivă față de bacterii. Așa se explică faptul că la anumite adîncimi se pot întîlni ape subterane foarte pure, adecvate pentru consum, fără să necesite alte tratamente.

2) *Diluarea.* Pe parcursul său, un rîu sau fluviu primește o serie de pîraie afluente care diluînd apa poluată fac ca acțiunea noxelor să scadă.

3) *Sedimentarea.* Suspensiile solide din apă adsorb la suprafața lor unii germeni și apoi după un anumit timp îi depun pe fundul apelor.

4) *Oxigenarea.* Mai întîi concentrația oxigenului în apă poate să crească pe seama contactului cu aerul atmosferic. În al doilea rînd, radiațiile ultraviolete ale luminii solare, pe lîngă rolul lor bactericid, permit reacția de fotosinteză a plantelor acvatice, care are ca rezultat formarea de glucoză și oxigen.

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Așa se explică faptul că în timpul zilei cantitatea de oxigen din apă poate să se dubleze față de cantitatea de oxigen din timpul nopții. Oxigenul molecular dizolvat favorizează distrugerea bacteriilor anaerobe și în același timp contribuie la oxidarea materiei organice. În plus, oxigenul molecular ajută bacteriile aerobe în lupta lor împotriva bacteriilor anaerobe (cu mult mai periculoase pentru om).

#### 1.4.3.4. TIPURI DE POLUARE

##### 1.4.3.4.1. Apele uzate (casnice și sanitare)

Aceste ape sînt foarte periculoase pentru că ele se aruncă, de obicei, în apropierea locuințelor, se infiltrează în sol și ajung în fîntînile care alimentează locuitorii. Mai mult decît atît, aglomerațiile urbane cresc și devin suprapopulate, volumul apelor menagere crește și chiar dacă există canalizare, de cele mai multe ori sînt dirijate spre apele curgătoare, fără vreo epurare prealabilă. Ajunse în apele curgătoare dau naștere la acumulări de substanțe organice care intră în putrefacție. În reacțiile cu substanțele organice se consumă oxigenul, peștii mor asfixiați și se dezvoltă în schimb viața bacteriană.

##### 1.4.3.4.2. Apele reziduale industriale

Apele reziduale industriale, deversate în apele curgătoare, pot fi ape de răcire și în acest caz ele ajung cu o temperatură destul de ridicată, fapt ce slăbește solubilitatea oxigenului molecular și astfel se produce o perturbare generală a vieții acvatice.

O poluare în adevăratul sens se produce prin aportul rezidiilor industriale care pot fi multiple și foarte diversificate :

1) Particule solide : fibre lemnoase ; păr de animale ; resturi minerale.
2) Produși chimici anorganici : săruri de fier ; săruri de zinc ; săruri de cupru ; săruri de crom ; cianuri ; săruri amoniacale.
3) Produse ale industriei metalurgice : ape acide ; sulfuri ; cianuri.
4) Produși chimici organici : gudroane, uleiuri, fenoli ; coloranți, materii grase ; detergenți, materii plastice. rezidii de la abatoare ; rezidii de la prelucrarea laptelui.
5) Produse ale industriei agricole : rezidii de la distilării ; rezidii de la fabricile de zahăr ; rezidii de la fabricile de conserve.

Enumerarea poluanților poate continua, dar ne limităm să arătăm că efectul nociv al acestora poate să se întrevadă imediat sau după un timp îndepărtat. Astfel, produșii chimici organici formează la suprafața apelor pelicule fine care nu permit schimbul de oxigen între apă și atmosferă. Unele substanțe anorganice se acumulează în organismele vii și toxicitatea acestora poate să apară după o perioadă foarte îndepărtată de timp.

### 1.4.3.4.3. Poluarea cu îngrășăminte chimice și antidăunători

Odată cu creșterea populației s-a pus tot mai acut problema alimentării acesteia și rezolvarea s-a găsit în intensificarea și chimizarea agriculturii. Tot mai multe sorturi de îngrășăminte chimice și de antidăunători (ierbicide, insecticide, pesticide etc.) se fabrică și se utilizează pe scară largă în agricultură.

Caracterul nociv al acestora se manifestă în două direcții principale :

a) produc o modificare a echilibrului biologic în rîuri ;

b) prin infiltrare produc o modificare a mineralizării apelor subterane.

Trebuie să nu fie neglijat faptul că multe substanțe utilizate ca antidăunători sînt otrăvuri de temut pentru orice organism (arseniați de calciu și de plumb, sulfat de cupru, derivați organici ai fosforului etc.).

### 1.4.3.4.4. Poluarea cu detergenți

Se afirmă că gradul de civilizație al unei țări se măsoară prin cantitatea de săpun folosită pe cap de locuitor.

Se pare că acest principiu nu s-a lăsat prea mult așteptat pentru a fi luat în serios și pentru a se dezvolta în fiecare țară o puternică industrie a substanțelor detergente sintetice.

Detergenții sînt compuși cu molecule mari liniare sau ciclice, care au proprietatea de a scădea tensiunea superficială a apei și deci sînt puternic spumanți și emulsionanți. Datorită acestor caractere își găsesc o mare utilitate în treburile menagere în industria preparativă a minereurilor, în spălarea drumurilor publice, în diluarea fungicidelor și insecticidelor etc.

Caracterul nociv al detergenților ajunși în apele curgătoare se manifestă prin scăderea considerabilă a consumului biochimic de oxigen, întîrzierea autoepurării normale, împiedicarea floculării și depunerii suspensiilor coloidale.

Stabilitatea mare a substanțelor tensio-active la acțiunea distructiv-oxidativă precum și puternica lor capacitate de a fi adsorbite, fac dificilă intervenția omului pentru a le face inofensive prin diferite tratamente.

În tabela 5 se arată efectele diferitelor materii poluante.

### 1.4.3.4.5. Poluarea cu substanțe radioactive

Analiza chimică a arătat că în unele regiuni, apa din fîntîni posedă o oarecare radioactivitate, provenită pe cale naturală. Bineînțeles că asemenea ape, depistate la timp, pot fi abandonate și în felul acesta pericolul poate fi eliminat.

Poluarea reală intervine atunci cînd omul, cu bună știință, introduce resturi de elemente radioactive în apă. Asemenea situații, în ultimul timp se întîlnesc destul de des. Manipularea mineralelor sau derivaților elementelor radioactive naturale, procesul de fabricare sau utilizare a izotopilor radioactivi artificiali, deversarea apelor uzate de la centralele nucleare sau de la minele extractive de elemente radioactive, constituie o serie întreagă de modalități prin care apa poate fi contaminată.

În multe cazuri, ape cu conținut radioactiv sînt deversate direct în mare, în imediata apropiere a coastelor, unde pot produce acumulări importante atît în apă sau în sedimente cît și în organismele vii : pești, crustacei, plancton, care vor constitui o alimentație contaminată pentru om.

Specialiștii au ajuns la concluzia că reziduile concentrate de substanțe radioactive trebuiesc înmagazinate în rezervoare bine izolate, de metal, de beton, de material plastic etc. și depuși pe fundul mării și oceanelor, dar aceasta se pare a fi o soluție de moment. Cine poate preciza numărul unor asemenea rezervoare în viitor și pentru cît timp li se poate garanta durabilitatea ?

O altă sursă de poluare a apelor cu substanțe radioactive o constituie unii produși de fisiune, căzuți pe sol în urma exploziilor nucleare și care pot fi antrenați în apele superficiale sau subterane cu ajutorul apelor de precipitații.

Dacă utilizarea energiei nucleare se află numai la început și totuși ridică probleme serioase privind poluarea mediului ambiant, este cazul să ne gîndim că în viitor se preconizează dezvoltarea tehnicii nucleare și deci să găsim mijloacele adecvate pentru evitarea pericolului de poluare radioactivă.

*Tabela 5*

**Caracteristici poluante ale diferitelor medii industriale (după F. Cramer)**

| Nr. crt. | Material de poluare | | Acţiune nocive | | | Tratare |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Grupă | Exemplu | În general | Pe betoane | Efecte fiziologice | |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | Materiale solide | N.sip<br>Slam metalic<br>Fibre | Pericol de colmatare a conductelor şi canalizărilor | | Slamurile metalice sînt deosebit de bactericide. Fibrele dereglează echilibrul biologic | Îndepărtarea ruginii<br>Îndepărtarea nisipului<br>Decantare<br>Filtrare |
| 2 | Acizi liberi | Acid clorhidric<br>Acid sulfuric<br>Acid azotic<br>Acid lactic<br>etc. | Sînt substanţe agresive pentru metale şi numeroase produse | Acţiuni de dizolvare (uzură lentă) şi acţiune de distrugere | Bactericide<br>Efecte niocive asupra peştilor | Neutralizare |
| 3 | Baze libere | Sodă caustică<br>Potasă<br>Amoniac | Solvenţi pentru anumite şlamuri metalice. Formarea de complecşi | | Perturbări grave ale echilibrului biologic. Efecte nocive asupra peştilor | Neutralizare |
| 4 | Produse toxice | Cianuri<br>Azotiţi<br>Cromaţi<br>Hidrogen sulfurat | Degajare de gaze toxice | Atac | Bactericide puternice<br>Letale pentru fiinţele superioare (cu excepţia azotiţilor) | Oxidarea cu clor activ<br>Reducere cu $SO_2$<br>Precipitare sub formă de sulfuri |
| 5 | Săruri (anioni) | Sulfuri<br>Sulfiţi<br>Sulfaţi<br>Azotaţi<br>Fosfaţi | | Atac | Perturbă echilibrul biologic: proliferarea algelor, extinde- | Posibilităţi de tratare foarte puţin numeroase, de exemplu |

*Tabela 5* (continuare)

| 0 | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ..... Cloruri Floruri | ..... La concentrații mari : substanțe agresive | ..... Dizolvă în cazul în care sînt asociate cu $NH_4$, Fe, Mg | rea pe toată suprafața lacurilor ..... Oprește dezvoltarea bacteriilor | transformarea sulfaților în gips, transformarea fluorurilor în $CaF_2$ Diluție |
| 6 | Uleiuri și grăsimi (vegetale și animale) | | Depuneri pe țevi și colmatarea acestora. Împiedică distrugerea biologică pe cîmpurile de împrăștiere, straturile de filtrare și stimularea nămolului (ancolaj) | Micșorează duritatea betoanelor | Împiedică aportul de oxigen Ape cu gust dezagreabil (pești) Sînt bactericide la concentrații mari sau împiedică dezvoltarea bacteriilor Gaze toxice | Degresare-dezuleiere Separare Disocierea emulsiilor și precipitare Absorbție, tratare biologică specifică Absorbție Absorbție |
| 7 | Uleiuri minerale | Uleiuri de mașină Gudroane Fenoli ..... Esență Benzină ..... Alcool Hidrocarburi Clorurate | | | | |
| 8 | Gudroane Solvenți organici | | ..... Gaze explozive ..... Mirosuri intense Pericol pentru vidanjori | Micșorează duritatea betoanelor | | |
| 9 | Detergent | | Formarea de spume Trecerea în emulsie a uleiurilor, grăsimilor și a impurităților | | Uneori bactericide (alchilsulfați) și letale (pești) Împiedică aportul de oxigen | Numai : utilizarea detergenților biodegradabili |

# 2. DETERMINAREA PROPRIETĂŢILOR FIZICE ŞI FIZICO-CHIMICE ALE APEI

## 2.1. RECOLTAREA PROBELOR DE APĂ

Avînd în vedere faptul că valoarea rezultatelor unei analize depinde de modul de recoltare a probei este indicat, ca pe cît posibil, operaţia de recoltare să fie efectuată chiar de chimistul analist. În lipsa acestuia, recoltarea probelor se va face numai de către tehnicieni specializaţi în asemenea operaţii.

Trebuie avut grijă ca probele de apă recoltată să îndeplinească condiţia de bază, adică să fie cît mai reprezentativă. În cazul apelor nu se poate vorbi de recoltarea unor probe medii, ci de recoltarea unor probe din diferite puncte ale sursei de apă, localizate pe orizontală sau verticală, în amonte sau în aval.

Conţinutul apelor în anumite elemente variază în funcţie de temperatură, de presiune sau de viteza curentului, dacă este vorba de apele curgătoare. Iată deci că pentru a caracteriza o sursă de apă se impune cu necesitate efectuarea unui mare număr de analize.

Dacă este vorba de analiza unor gaze dizolvate în apă, nu sînt permise transferări de probe dintr-un vas în altul în contact cu aerul atmosferic şi în acest caz transferarea se va face obligatoriu prin sifonare. Mai indicat este că analiza să se facă chiar la faţa locului şi la intervale diferite de timp şi anotimp.

De exemplu, pentru aceeaşi sursă de apă, conţinutul în oxigen va fi diferit la suprafaţă în raport cu profunzimea, va fi diferit în timpul zilei faţă de timpul nopţii, va fi diferit vara în raport cu iarna.

În timp ce recoltarea probei de la suprafaţa sursei este destul de simplă, recoltarea de la adîncimi se efectuează cu dispozitive speciale (batometre), care permit deschiderea vasului numai cînd acesta a ajuns la adîncimea necesară.

Fiecare probă recoltată va fi însoţită de o fişă care va consemna datele mai importante ca : locul şi data recoltării, modul de recoltare, adîncimea de la care s-a recoltat proba, temperatura apei etc.

## 2.2. CONSERVAREA PROBELOR RECOLTATE

Cazul ideal ar fi acela în care proba ar putea fi analizată chiar la faţa locului, adică imediat după recoltare, dar cum pentru analiza apelor sînt necesare laboratoare dotate cu tot echipamentul chimic (aparatură, usten-

sile, chimicale), între recoltarea probei și efectuarea analizei se scurge un interval de timp mai scurt sau mai îndelungat. În acest interval de timp, apa își poate schimba compoziția chimică datorită proceselor de oxido-reducere, activității microorganismelor și în special schimbului de ioni dintre apă și pereții recipientului de păstrare.

În mod obișnuit probele de apă se recoltează în vase de sticlă incoloră și rezistentă la atac chimic, așa cum este sticla „pyrex" care are și avantajul de a avea o compoziție bine stabilită, dar din cauza fragilității, deseori se recurge la recipienți din polietilenă care prezintă avantagii din punctul de vedere al rezistenței mecanice și în plus se evită schimbul de ioni între apă și recipient.

Unii autori sînt de părere că recipienții de polietilenă, deși adecvați în cazul analizei silicei și ionilor metalici : $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ag^+$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$ etc., nu sînt indicați în cazul analizei de gaze (sînt permeabili) și nici în cazul analizei fosfaților, care se adsorb pe polietilenă.

De la caz la caz, în scopul conservării se adaugă acizi minerali care împiedică depunerea unor ioni metalici prin hidroliză ($Al^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Mn^{2+}$), acetat de cadmiu pentru a fixa hidrogenul sulfurat ; hidroxid de sodiu pentru a fixa sulfiții, cianurile și fenolii, tiosulfat pentru conservarea bacteriilor, formol pentru analiza biologică sau pentru fosfați etc.

În tabela 6 se arată detaliat modul de conservare a unor constituenți în probele de apă.

## 2.3. DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR ORGANOLEPTICE

### 2.3.1. ASPECTUL

Se efectuează observații cu ochiul liber asupra probelor de apă, așezate în vase de sticlă incoloră.

În felul acesta se poate observa dacă apa conține suspensii, este opalescentă, tulbure, este colorată (datorită suspensiilor sau datorită dizolvării unor substanțe).

### 2.3.2. TURBIDITATEA

Este un fenomen optic care constă în esență dintr-o absorbție a luminii combinată cu o difuzie, pentru un anumit volum de apă.

Fenomenul se datorește prezenței în apă a unor particule gazoase sau solide, aflate în suspensie. Astfel, apele foarte bogate în bicarbonați de calciu se tulbură ca urmare a tendinței bioxidului de carbon de a părăsi soluția. De asemenea, apa potabilă distribuită prin canalizare se tulbură cîteodată, la ieșirea din robinet, din cauza suprasaturării în oxigen și care sub formă de bule foarte mici, părăsește soluția pentru echilibrarea sistemului.

După o perioadă secetoasă, pămîntul se fisurează la suprafață și nu mai reține suficiente particule solide, antrenate de apa din precipitații infil-

*Tabelul 6*

**Indicații cu privire la conservarea probelor**

| Nr. crt. | Component | Data cu privire la conservare |
|---|---|---|
| 0 | 1 | 2 |
| 1 | Aciditate | Nu se conservă. Probele se recoltează cu un dispozitiv de umplere pînă nu mai rămîn bule de aer în vas. La transport se feresc de încălzire. Se determină nu mai tîrziu de 24 ore; este preferabil să se facă pe loc |
| 2 | Acizi grași | Nu se conservă. Se tratează în ziua recoltării |
| 3 | Alcalinitatea | Nu se conservă. Se determină imediat, la locul recoltării. Dacă nu este posibil, sticla umplută pînă la refuz, se va trata nu mai tîrziu de 24 ore |
| 4 | Aluminiu | Probele se recoltează în sticle spălate cu acid. Determinarea se face pe cît este posibil imediat după prelevarea probei. La nevoie se conservă cu 5 ml HCl/l de probă |
| 5 | Amidon și zahăr | Se va determina la cle mult 24 ore după recoltare |
| 6 | Amoniac | Dacă probele nu sînt analizate imediat după prelevare, ele se conservă prin adăugarea a 1 ml $H_2SO_4$ concentrat sau a 2—4 ml $CHCl_3$ (cloroform) la litru de probă |
| 7 | Argint | Se conservă cu 5 ml $HNO_3$/l de probă<br>Atenție! Este posibilă adsorbția pe pereții sticlei |
| 8 | Arsen | Se conservă cu 5 ml HCl/l de probă |
| 9 | Azot organic și azot total | Dacă nu este determinat în ziua recoltării, proba se conservă prin adăugarea a 1 ml $H_2SO_4$ concentrat sau 2—4 ml $CHCl_3$/l de probă |
| 10 | Borați | De obicei nu se conservă. Probele se iau în flacoane de polietilenă sau de sticlă, din care borul nu este schimbabil. |
| 11 | Cadmiu | Probele se vor lua în vase de polietilenă sau în flacoane de sticlă. Se conservă cu 5 ml $HNO_3$/l de probă<br>Atenție! Se poate produce adsorbția pe pereții sticlei |
| 12 | Calciu | Nu se conservă |
| 13 | Cianuri | Dacă analiza nu se execută imediat după recoltare, conservarea se face prin adaus de hidroxid de sodiu (alcalii) pînă la o valoare a *p*H-ului de minimum 11. În cazul prezenței substanțelor oxidante (la reacția pozitivă a probei cu hîrtie iod-amidonată este necesară tratarea probei, înainte de alcalinizarea ei, cu o soluție de sulfit de sodiu 1% proaspăt preparată pînă la reacția negativă cu hîrtie iod-amidonată). Dacă proba conține sulfuri sau hidrogen sulfurat este necesar ca analiza să se facă imediat, sul- |

*Tabela 6* (continuare)

| 0 | 1 | 2 |
|---|---|---|
| | | furile fiind în prealabil precipitate (cu acetat de plumb sau sulfat de cadmiu) și separate. Proba se păstrează la o temperatură de 3—4°C. Probele care conțin cianuri nu pot fi conservate cu acid |
| 14 | Clor | Nu se conservă. Probele se iau în sticle de culoare închisă și se protejează de acțiunea razelor solare și de trepidații. Determinarea se face imediat după recoltarea probei |
| 15 | Cloruri | De obicei nu se conservă, dar 2—4 ml $CHCl_3$/l de probă suprimă procesele biochimice |
| 16 | Consum biochimic de oxigen (CBO) | Nu se conservă |
| 17 | Crom | Se conservă cu 5 ml $HNO_3$/l de probă. Cr (III) se va determina în aceeași zi<br>Atenție! Este posibilă adsorbția pe pereții sticlei |
| 18 | Culoarea | Se determină nu mai tîrziu de 2 ore după recoltare. Procesele biologice sînt orite prin adăugarea a 2 ml $CHCl_3$/l de probă |
| 19 | Cupru | Se conservă cu 5 ml $HNO_3$/l de probă sau 5—10 ml HCl (1+1)/l de probă<br>Atenție! Este posibilă adsorbția pe pereții vasului |
| 20 | Detergenți sintetici anionactivi (alchilsulfonați, alchilarilsulfonați | Se conservă cu 2—4 ml $CHCl_3$/l de probă. Proba conservată nu poate fi folosită la determinarea detergenților sintetici anionactivi neoxidabili biochimic |
| 21 | Duritatea | Nu se conservă |
| 22 | Fenoli | Apele fenolice reziduale cu un conținut de fenoli de peste 100 mg/l nu se conservă cu condiția să fie analizate în termen de 5 zile de la recoltare<br>Cînd apele cu un conținut pînă la 100 mg/l nu se analizează în ziua recoltării, se conservă prin adăugarea a 4 g NaOH/l de probă<br>Probele cu un conținut de fenoli sub 0,05 mg/l trebuie să fie analizate imediat după recoltare |
| 23 | Fier | Pentru fier total se folosesc 5 ml $HNO_3$/l de probă<br>Pentru $Fe^{++}$ și $Fe^{+++}$: 25 ml soluție acetat de sodiu (68 g $CH_3COONa$<br>Pentru $F^{++}$ și $Fe^{+++}$: 25 ml soluție acetat de sodiu (68 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ la 500 ml $H_2O$) și 25 ml soluție acid acetic (166,7 ml $CH_3COOH$ la 500 ml $H_2O$) la litru de probă<br>La recoltare trebuie să se evite contactul apei cu aerul<br>Atenție! Este piosibilă adsorbția fierului pe pereții vasului de probă |
| 24 | Fluoruri | Nu se conservă |

*Tabela 6* (continuare)

| 0 | 1 | 2 |
|---|---|---|
| 25 | Fosfați | Determinarea se face cît mai repede după recoltarea probei. Se conservă cu 2—4 ml $CHCl_3$/l de probă. Determinarea se face în aceeași zi. Proba nu se conservă cu acid |
| 26 | Fosfor total | De obicei nu se conservă<br>Atenție! Este posibilă adsorbția pe pereții sticlei |
| 27 | Grăsimi | Probele se conservă cu 5 ml $H_2SO_4$ (1+1)/l. Nu trebuie conservată cu cloroform |
| 28 | Gudron | Nu se conservă. Se determină prin extracție cu eter |
| 29 | Gust | Nu se conservă. Probele nu se iau în vase din polietilenă. Determinarea se face în cel mult 2 ore de la recoltare |
| 30 | Hidrogen sulfurat | Se determină imediat după recoltarea probei sau se conservă prin adăugarea unei soluții de acetat de cadmiu sau zinc și soluție de hidroxid de sodiu |
| 31 | Indice de iod | Nu se conservă. Determinarea se va face pe loc sau în aceeași zi |
| 32 | Ioni de amoniu | Se determină imediat după prelevarea probei. Proba se va păstra la 3—4°C. Se conservă cu 1 ml $H_2SO_4$/l de probă sau cu 2—4 ml $CHCl_3$/l |
| 33 | Limpezime | Se determină la locul de recoltare sau nu mai tîrziu de 24 ore |
| 34 | Magneziu | Nu se conservă |
| 35 | Mangan | Se determină imediat după recoltarea probei. Se conservă cu 5 ml $HNO_3$/l de probă<br>Atenție! Se poate produce oxidarea, sedimentarea și adsorbția manganului |
| 36 | Miros | Nu se poate conserva. Se determină în cel mult 2 ore după recoltare, iar unele mirosuri (clorfenol etc.) imediat |
| 37 | Nichel | Se consevră cu 5 ml $HNO_3$/l de probă. Nu se conservă cînd există cianuri |
| 38 | Nitrați | Se determină în ziua recoltării. Proba se va răci la 3—4°C. Se adaugă 1 ml $H_2SO_4$/l sau 2—4 ml $CHCl_3$/l de probă |
| 39 | Nitriți | Se determină imediat după recoltarea probei. Se conservă cu 1 ml $H_2SO_4$/l sau cu 2—4 ml $CHCl_3$/l de probă. Proba se va păstra la rece la 3—4°C |
| 40 | Oxidabilitatea | După Kubel: 2 ml $H_2SO_4$ (1+2) la 100 ml de probă; la calcul se va ține seama de cantitatea de acid adăugat<br>După Schultz-Papp; idem; proba se va neutraliza după aceea<br>Proba de 4 ore: idem după Kubel |

*Tabela 6* (continuare)

| 0 | 1 | 2 |
|---|---|---|
| | | Oxidarea cu bicromat : 1 ml $H_2SO_4$/l de probă. Proba se va păstra la rece la 3—4°C și se va trata după cel mult 24 ore |
| 41 | Oxigen | Nu se conservă. Probele se iau în sticle de oxigen, destinate acestui scop și se folosesc dispozitive de umplere |
| 42 | Plumb | Se conservă cu 3 ml $HNO_3$/l de probă sau cu 2 ml acid acetic glacial/l de probă |
| 43 | Potasiu | Nu se conservă. Probele se recoltează în vase de polietilenă sau în flacoane de sticlă |
| 44 | Salinitatea | Nu se conservă. Salinitatea necarbonată se determină nu mai tîrziu de 3 zile ; salinitatea totală se determină ținînd seama de conținutul în carbonați |
| 45 | Silicați | Probele se iau în flacoane de polietilenă. Se conservă cu 1 ml $H_2SO_4$ (1+3)/l de probă la o concentrație mai mare de $SiO_2$ |
| 46 | Sodiu | Nu se conservă. Probele se iau în sticle de polietilenă sau în flacoane de sticlă în care sodiu nu este levigabil |
| 47 | Substanțe dizolvate | Nu se conservă |
| 48 | Substanțe extractibile | Proba se recoltează într-un borcan cu gîtul larg, în special pentru determinarea grăsimilor și substanțelor dugronoase<br>Determinarea se face cît mai repede după recoltarea probei<br>Grăsimi și uleiuri minerale : 5 ml $H_2SO_4$ (1+1)/l de probă<br>Pentru conservare nu se poate folosi $CHCl_3$ |
| 49 | Substanțe humice | Nu se conservă. Se tratează nu mai tîrziu de 3 zile de la recoltarea probei |
| 50 | Substanțe solide totale | Se conservă prin răcire la 3—4°C. Determinarea se efectuează pînă în 3 zile |
| 51 | Sulfați | De obicei nu se conservă. Proba se va păstra la rece pînă la 3—4°C. Se tratează cu 2—4 ml $CHCl_3$/l de probă |
| 52 | Sulfiți | Se determină cît se poate de repede după recoltarea probei, deoarece se oxidează ușor. În sticla de probă se adaugă 0,2 ml soluție NaOH 20% și 2 ml de glicerină la 100 ml de probă |
| 53 | Sulfuri | Probele se iau în sticle separate, cu dispozitiv de umplere. Se conservă cu 10 ml soluție de acetat de cadmiu sau zinc 10% /l de probă<br>Nu se conservă apele reziduale, fenolice neepurate. Sulfurile dizlocate se determină cît mai repde după recoltare în proba neconservată |

*Tabela 6* (continuare)

| 0 | 1 | 2 |
|---|---|---|
| 54 | Suspensii | Nu se conservă. Determinarea se face în cel mult 24 ore |
| 55 | Turbiditatea | Se determină în aceeași zi sau se păstrează proba la întuneric. Se conservă cu 2—4 ml $CHCl_3$/l de probă pentru inhibarea proceselor biochimice. Se agită înainte de analiză |
| 56 | Uleiuri, uleiuri minerale | Se conservă cu 5 ml $H_2SO_4$ (1+1)/l de probă |
| 57 | Zinc | Se conservă cu 1 ml $H_2SO_4$/l de probă<br>Nu se conservă cînd există cianuri |

trată în sol și astfel apa fîntînilor va fi tulbure. O astfel de apă este caracterizată printr-un coeficient de nesiguranță deoarece poate conține și germeni periculoși, proveniți de la suprafața solului.

O altă cauză a turbidității apelor o constituie prezența fierului bivalent în apele subterane. Odată apărute la suprafață sau în fîntîni, în contact cu atmosfera, fierul bivalent se oxidează la fier trivalent și manifestă o pronunțată tendință de precipitare.

Turbiditatea datorată particulelor gazoase nu se măsoară pentru că aceasta nu persistă.

Turbiditatea provocată de particulele solide, în mod obișnuit, este alcătuită din două părți :

— particulele grosiere, reținute de hîrtia de filtru (se determină prin filtrare, uscare, cîntărire) ;

— un sol coloidal propriu-zis.

Acesta din urmă se determină prin compararea optică cu etaloane, obținute din apă distilată la care se adaugă cu picătura o soluție de colodiu (1 parte colodiu la 1 000 ml alcool 96%).

Pentru această analiză se iau 2 cilindrii gradați de aceleași dimensiuni. Într-unul se introduce apa de analizat iar în celălalt apă distilată la care se adaugă cu picătura soluție de colodiu pînă cînd soluțiile din ambii cilindrii prezintă aceeași opalescență. Observațiile se pot face cu ochiul liber sau (mai bine) cu un comparator fotometric.

Unitatea de măsură a turbidității unei ape se exprimă în părți pe milion de colodiu. Dacă volumul soluțiilor din cilindrii gradați este de 50 ml, o picătură de colodiu adăugată la 50 ml corespunde la 0,02 mg, adică 0,4 mg la litru de apă (0,4 p.p.m.).

Se consideră că o apă este potabilă din punctul de vedere al turbidității dacă nu depășește 15 picături de colodiu (pentru 50 ml analizați în cilindru) adică dacă nu depășește 6 p.p.m. de colodiu. O metodă foarte veche de apreciere a turbidității la suprafața locului este aceea a discului alb. În acest caz, turbiditatea este apreciată în funcție de grosimea stratului de apă la care discul scufundat nu se mai observă.

Aprecierea turbidității, în special în legătură cu materiile în suspensie, se poate face prin filtrabilitate sau prin puterea de colmatare.

Trecînd apa printr-un filtru, la început particulele fine trec, dar pe măsura astupării porilor filtrului (colmatării), după un anumit timp nu mai trece nici apa prin filtrul respectiv.

Alegîndu-se un filtru determinat, constituit dintr-o pînză de oțel inoxidabil, indicele de filtrabilitate este volumul de apă în litri, capabilă să traverseze filtrul pînă la oprire, sub o presiune de 10 cm de apă pe $cm^2$ de suprafață și la temperatura de 25°C.

Puterea de colmatare este cu atît mai slabă cu cît volumul care exprimă indicele de filtrabilitate este mai mare, adică este egală cu $\frac{1}{V}$, în care $V$ este volumul de apă trecut prin filtru, exprimată în litri.

Dealtfel, filtrabilitatea exprimă eficacitatea instalațiilor de filtrare pentru a obține o apă limpede, lipsită de orice turbiditate.

Pentru o apă potabilă, puterea de colmatare nu trebuie să depășească valoarea 0,1, adică trebuie să treacă prin filtru cel puțin 10 litri de apă pînă la obținerea colmatării complete.

### 2.3.3. CULOAREA

Apa poate avea două feluri de culori : una aparentă, datorită suspensiilor solide și alta reală, datorită substanțelor dizolvate. Prima, nu se determină ci se elimină prin centrifugarea suspensiilor. Ultima se determină prin compararea cu o serie de plăcuțe colorate din sticlă (pe teren).

*Soluții etalon.* În metoda Hazen, cea mai utilizată, soluția etalon se prepară din : 1,245 g $K_2[PtCl_6]$ + 1 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ + 100 ml HCl concentrat + + $H_2O$ pînă la completarea volumului de 1 000 ml.

Această soluție conține 500 mg de Pt/l și are o culoare de 500 unități, fixată prin definiție. Prin diluarea soluției de bază de 100 de ori, de 50 de ori, de 10 ori etc., se obțin soluții de comparație cu culorile de : 5 ; 10 ; 50 ; etc., sau după necesitate intermediarele acestora. Atunci cînd apa supusă examinării, prezintă o culoare superioară lui 70 trebuie diluată și examinată din nou.

În metoda Burgess, soluția de comparare se prepară din 0,0875 g $K_2Cr_2O_7$, 2 g $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 1 ml $H_2SO_4$ concentrat și apă adăugată puțin cîte puțin pînă la 1 litru. Luînd 1— —5— —10— —15 ml din această soluție de bază și diluînd-o cu 99— —95— —90 respectiv 85 ml soluție de acid sulfuric 1‰ se obțin soluții de comparație cu gradele de culoare respective : 5 ; 25 ; 50 ; 75. Așa după cum se observă, cu multă ușurință, se pot obține soluțiile intermediare de comparație.

*Metoda discurilor (lamelelor) din sticlă colorată.*

În această metodă a lui Lovibond, se compară culoarea apei examinate cu aceea produsă de suprapunerea a trei lame de sticlă (albastră, galbenă și roșie) de grosimi gradate diferite, alese dintr-o colecție de 465 bucăți și care au un număr de culoare indicată de fabricant, corespunzătoare cu seria etaloanelor din soluție după metoda Hazen.

Determinarea culorii apelor se poate efectua și cu comparatoare electrice (Knight).

În general, o apă pură este absolut incoloră dacă grosimea stratului examinat este mică. În schimb, efectuînd observații asupra unei cantități masive de apă, chiar dacă este pură, se constată că aceasta este verzuie

sau cu tentă albastră, din cauza reflexelor multiple ale vegetației sau cerului.

Apele mai pot avea și alte tente de culoare și anume : galbenă (datorită conținutului în materii organice), galben-roșcată (conținut de turbă), galben-brună (conținut în argilă coloidală), roșcate sau verzi (datorită algelor). De asemenea, ionii de fier pot colora apa în galben, iar ionii de Cu colorează apa în albastru.

Se consideră că o apă este potabilă dacă nu depășește 20 de unități în scara lui Hazen.

### 2.3.4. MIROSUL

Pentru a fi dată în alimentație, o apă naturală trebuie să fie lipsită de orice miros. Dealtfel lipsa de miros constituie caracteristica primară a unei ape potabile.

Datorită unor cauze multiple (naturale sau poluante) apele pot avea mirosuri variate, codificate prin simbol :

| | |
|---|---|
| *A* — aromatic | *S* — sulfurat |
| *B* — balsamic | *P* — pămîntos |
| *Cl* — clorurat | *F* — fecaloid |
| *H* — hidrocarbură | *M* — mucegai |
| *Cm* — medicamentos | *V* — vazos |

Nu se poate spune că există un aparat pentru determinarea mirosului apei, dar de obicei se apelează la un tehnician care are simțul mirosului foarte dezvoltat. Sensibilitatea mirosului se controlează zilnic cu o soluție de 0,125 mg alcool butilic/litru.

Metoda constă în a dilua proba pînă ce aceasta nu prezintă nici un miros perceptibil de către operator. Diluările se fac la 25° și apoi la 60°C.

În acest scop se utilizează vase Erlenmeyer de 500 ml, eprubete gravate și un osmoscop alcătuit dintr-un tub de sticlă, lung de 20—30 cm, cu ∅ de 2 cm, deschis la partea inferioară pentru a intra în vasul Erlenmeyer și lărgit la partea superioară atît cît să acopere nările nasului. Vasele trebuiesc bine spălate cu apă inodoră obținută prin trecerea apei potabile, cu viteza maximă de 20 l/h, peste granule de cărbune activ.

Într-un Erlenmeyer se introduc 240 ml de apă inodoră.

În Erlenmeyere asemănătoare se introduc submultiplii ai lui 240 ml din probe, se numerotează și se completează la 240 ml cu apă inodoră. Dacă proba nu are miros se consideră mirosul egal cu 1.

Dacă la 6 ml de probă, completată pînă la 240 ml cu apă inodoră, se simte mirosul, atunci mirosul este egal cu $\frac{240}{6} = 40$.

Sau concentrația mirosului poate fi reprezentată prin cel mai mic număr de mg de substanță mirositoare/l necesare pentru a produce miros.

### 2.3.5. GUSTUL

Din punctul de vedere al gustului nu se poate spune că o apă potabilă trebuie să nu aibă gust. Precizăm însă că apele pot să aibă gusturi plăcute și gusturi dezagreabile.

La urma urmei, gustul plăcut al unei ape potabile este și o problemă de obișnuință. Locuitorii din regiunile Africii de Nord, obișnuiți cu ape puternic mineralizate, găsesc că apele din Europa sînt fade. Gusturi plăcute prezintă apele bicarbonato-calcice și apele bine aerisite și ozonizate.

Gusturi dezagreabile prezintă : unele ape prea bogate în săruri (gust sărat, gust metalic), unele ape poluate (descompuneri vegetale și animale, infiltrare de produși chimici în apele subterane), unele ape de canalizare (gust feruginos), unele ape tratate (clorurarea poate forma clorofenoli) etc.

Pentru determinarea gustului apelor, ca și în cazul determinării mirosului, este necesar un operator antrenat (degustător).

Se utilizează aceeași tehnică a diluării ca și în cazul mirosului, dar în acest caz este mai dificil de preparat apă insipidă pentru comparare și pentru spălarea vaselor. În acest scop, de obicei, se alege o apă pură de izvor.

Iată lista unor gusturi tipice, codificate :

*Mb* — mineral bicarbonato-sodic
*Mg* — mineral magnezian
*Mn* — mineral metalic
*Ms* — mineral sărat
*Oh* — organic hidrocarburat
*Om* — organic medical farmaceutic
*Op* — pămîntos
*Ov* — vazos (ierburi în descompunere)

În tabela 7 se arată limitele de percepere a gustului pentru o serie de săruri.

*Tabela 7*

**Limitele de percepere a gutsului, mg/l**

| Substanțe | Recunoaștere netă | Perceperea slabă | Nu se poate decela |
|---|---|---|---|
| $CaCl_2$, NaCl | 600,00 | 300,00 | 150 |
| $MgCl_2$ | 100,00 | 60,00 | — |
| $FeSO_4$ | 7,00 | 3,50 | 1,75 |
| $CuSO_4$ | 7,00 | 3,50 | 1.75 |
| $FeCl_3$ | 30,00 | 15,00 | 7,50 |
| $H_2S$ | 1,15 | 0,55 | 0,30 |
| $H_2SO_4$ | 4,00 | 2,00 | 1,00 |
| $CaOCl_2$ | 0,50 | 0,20 | 0,05 |
| $Cl_2$ | 1,00 | 0,05 | 0,01 |

## 2.4. DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR FIZICE

### 2.4.1. TEMPERATURA

Prin cunoașterea temperaturii se pot trage anumite concluzii referitoare la originea surselor de apă, sensul unor curenți subterani sau submarini, capacitatea de dizolvare a gazelor etc. Temperatura se măsoară la fața locului cu termometre gravate în zecimi de grad. Mai întîi se măsoară temperatura în atmosferă, și apoi în apă, la diferite adîncimi. Pentru măsurarea temperaturii la adîncime este indicat să se folosească termometre de maximă și minimă. La adîncimi mai mari, din cauza presiunii exercitate asupra rezervorului de mercur, se pot produce unele erori și pentru aceasta se folosesc termometre plasate în sticle termostate sau, mai bine, termometre electrice (cu rezistență).

### 2.4.2. DENSITATEA

La temperatura de 4°C, densitatea apei pure este egală cu unitatea, adică 1 $dm^3$ de apă cîntărește exact 1 kg. Pentru toate celelalte temperaturi densitatea apei este inferioară unității.

În afară de conținutul în săruri și de temperatură, densitatea apei poate să varieze și datorită conținutului în apă grea, $D_2O$. Astfel, apa Lacului Sărat din Statele Unite, apa lacului Baikal, apa Mării Moarte, apa de la baza cascadelor din Norvegia etc., este relativ bogată în apă grea. La scara universului se apreciază că apa grea constituie 0,016—0,018% din totalul de apă existentă.

În funcție de raporturile izotopilor hidrogenului și oxigenului, aflați în natură :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $^{1}_{1}H$..... | 99,98 | $^{16}_{8}O$..... | 99,759 |
| $^{2}_{1}H(D)$... | 0,015 | $^{17}_{8}O$..... | 0,037 |
| $^{3}_{1}H(T)$... | $4.10^{-15}$ | $^{18}_{8}O$..... | 0,204 |

mai pot exista și alte feluri de ape, dar cantitatea acestora este foarte scăzută.

Pe teren, densitatea apelor se determină cu densimetru. Proba de apă se introduce într-un pahar. Se citește temperatura cu termometrul și apoi se scufundă în proba de apă densimetrul. Se efectuează mai multe citiri de densitate și valoarea medie se corectează în funcție de temperatură, cu ajutorul tabelelor.

În laborator densitatea apei se determină cu picnometrul. Acesta este un vas conic din sticlă, cu volumul bine determinat (50 sau 100 ml), în care pătrunde un termometru sudat prin dop.

Se cîntărește picnometrul gol și uscat (greutatea $= p_1$), apoi se cîntărește picnometrul plin cu proba de apă (greutatea $= p_2$) și în sfîrșit se

cîntărește picnometrul plin cu apă distilată (greutatea = $p_3$). Densitatea probei de apă va fi :

$$d = \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$$

Proba de apă și apa distilată trebuie să aibă aceeași temperatură.

## 2.4.3. REZISTIVITATEA ELECTRICĂ

Măsurătorile de rezistivitate electrică exprimă concentrația electroliților dizolvați și deci dau indicații prețioase și imediate asupra mineralizării globale a apei.

Măsurătoarea se efectuează cu ajutorul unei punți Kohlrausch, adică cu o punte Wheatstone, care funcționînd în curent alternativ împiedică efectul de hidroliză. Montarea constă în esență din stabilirea unei derivații *ABD* și *ACD*, legată între *A* și *D* printr-o sursă de curent alternativ (alimentată cu o baterie sau printr-un transformator).

Cei doi conductori ai derivației sînt legați între *B* și *C* printr-o punte care conține un sistem indicator de trecere a curentului.

Cînd puntea *BC* nu este traversată de niciun curent, adică cele două puncte *B* și *C* au același potențial, se poate scrie că diferențele de potențial sînt aceleași între *A* și *B* ca între *A* și *C* și între *B* și *D* ca între *C* și *D*. Deci rezistențele celor patru porțiuni ale derivației sînt :

$$AB = x \qquad BD = R$$
$$AC = R_1 \qquad CD = R_2$$

Aplicînd legea lui Ohm :

$$\frac{x}{R} = \frac{R_1}{R_2}$$

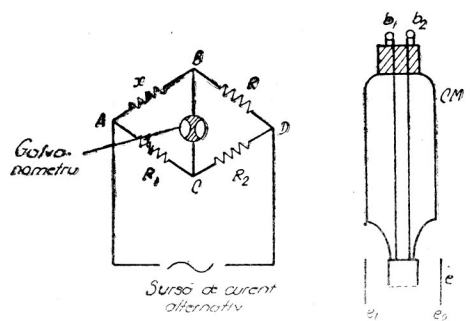



Fig. 6. Schema aparatului de măsură a rezistivității, inclusiv celula electrolitică.

Pentru o valoare dată a raportului $R_1/R_2$ se deduce valoarea lui $x$, adică rezistența necunoscută a apei existente între cei doi electrozi, montați pe o celulă de sticlă *CM* (fig. 6) și scufundați în aceasta. Se intercalează celula între *A* și *B* și se ajustează valoarea *R* a unei rezistențe reglabile, intercalate între *B* și *D* într-o manieră astfel aleasă încît să se obțină echilibrul punții :

$$x = R\frac{R_1}{R_2}$$

În general, aparatul comportă mai multe grame de rezistențe $R_1$ și $R_2$.

Celula este constituită din două lame patrate cu latura de 1 cm, din platină platinată, menținute paralele la distanța de 1 cm prin fixare într-un tub de sticlă. Cînd celula este scufundată în proba de apă examinată, un clopot de sticlă delimitează o coloană de lichid între cei doi electrozi de 1 $cm^3$. Fiecare celulă are o constantă de etalonare, stabilită de fabricant sau operator.

De exemplu, pentru etalonare se poate utiliza o soluție 0,01 M de KCl, a cărei rezistivitate la 20°C este 782 $\Omega\ cm^{-1} \cdot cm^{-2}$.

Înainte de a efectua măsurătoarea trebuie să se cunoască temperatura exactă cu ajutorul unui termometru sensibil (gradat în zecimi de grad) căci rezistivitatea depinde mult de temperatură, așa cum se constată din tabela 8.

*Tabela 8*

**Variația rezistivității soluțiilor etalon de KCl cu temperatura**

| Temperatura °C | Rezistivitatea specifică aKCl | | |
|---|---|---|---|
| | N/10 | N/50 | N/100 |
| 15 | 95,98 | 446 | 872 |
| 16 | 93,67 | 436 | 852 |
| 17 | 91,46 | 426 | 834 |
| 18 | 89,36 | 417 | 817 |
| 19 | 87,44 | 408 | 800 |
| 20 | 85,43 | 400 | 782 |
| 21 | 83,59 | 382 | 767 |
| 22 | 81,83 | 384 | 751 |
| 23 | 80,14 | 376 | 736 |
| 24 | 78,52 | 369 | 721 |
| 25 | 77,05 | 362 | 708 |

Celula trebuie să fie totdeauna foarte curată. Dacă electrozii de platină sînt murdari sau neuniformi, se regenerează prin electroliza unei soluții (1 g clorură de platină : 0,008 acetat de plumb foarte pur în 3 g apă distilată) și i se determină din nou constanta cu ajutorul clorurii de potasiu.

Pentru a efectua o măsurătoare, se racordează bornele $b_1$ și $b_2$ ale celulei imersate în apă la bornele corespunzătoare ale conductometrului pus sub tensiune, notînd temperatura se reglează puntea astfel ca galvanometrul să arate poziția zero și se citește rezistența *R*. Valoarea rezistivi-

tății apei, la temperatura măsurată, se obține înmulțind valoarea rezistenței de echilibru $R$ cu constanta de etalonare și se exprimă în ohmi pe cm și pe cm patrat ( $\Omega\ cm^{-1} \cdot cm^{-2}$).

### 2.4.3.1. VARIAȚIA REZISTIVITĂȚII APEI CU TEMPERATURA

Rezistivitatea unei ape scade aproape linear cu ridicarea temperaturii :

$$\rho_t = A\ \rho_r$$

unde : $\rho_r$ = rezistivitatea la o temperatură de referință dată ;
$\rho_t$ = rezistivitatea la o temperatură oarecare, $t$ ;
$A$ = coeficientul de proporționalitate care depinde de temperatura de referință $t_r$.

$$A = \frac{1}{1 + \alpha(t - t_r)}$$

în care $\alpha = 0{,}025$ (valoare care corespunde la diluții mari).

Astfel, dacă rezistivitatea la 20°C este $\rho_{20}$, la o temperatură oarecare va fi :

$$\rho_t = \rho_{20}\ \frac{1}{1 + 0{,}025(t - 20)}$$

Apa pură, ca specie definită $H_2O$, la 15°C, are rezistivitatea :
$\rho_{H_2O} = 28 \cdot 10^6 \Omega\ cm^{-1} \cdot cm^{-2}$, ceea ce se numește *apa de conductivitate*.

### 2.4.3.2. VARIAȚIA REZISTIVITĂȚII CU MINERALIZAȚIA

Dacă este vorba de o apă naturală, aceasta are o rezistivitate cu mult mai slabă decît constanta fizică ($\rho_{H_2O} = 28 \cdot 10^6 \Omega\ cm^{-1}\ cm^{-2}$).

Experiențele au arătat că există o relație între rezistivitatea apelor și mineralizație (rezidiul sec). Dar cum determinarea rezidiului prin evaporare este de durată se preferă determinarea rezistivității. Mulți cercetători au căutat să cifreze relația care există între rezistivitate, conductibilitate și salinitate echivalentă și au arătat că conductivitățile $\gamma = 1/\rho$, exprimate în microohmi pe cm și pe $cm^2$, atribuite unor ioni, la concentrația de 1 miliechivalent/l, la 25°C, sînt :

| $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Na^{+}$ | $K^{+}$ | $Cl^{-}$ | $SO_4^{2-}$ | $HCO_3^{-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 52,0 | 46,6 | 48,9 | 72 | 75,9 | 73,9 | 43,6 |

Dar aceste valori nu sînt valabile decît pentru salinități foarte scăzute, pentru care rezistivitatea rămîne sub 10 000 $\Omega\ cm^{-1}\ cm^{-2}$.

Astfel, pentru o apă care nu conține nimic altceva în afară de 58,5 mg/l NaCl, rezistivitatea trebuie să fie :

$$\frac{1}{(48{,}9 + 75{,}9)\,10^{-6}} = 8\,000\,\Omega cm^{-1}\ cm^{-2} \text{ (la 25°C)}.$$

care nu corespunde decît cu totul aproximativ cu valorile practice.

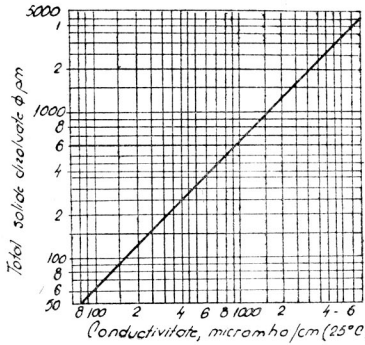



Fig. 7. Corelația între conductivitatea electrică și mineralizație.

Neconcordanța dintre valorile teoretice și practice rezidă în faptul că rezistivitatea specifică depinde de concentrație pe de o parte, iar pe de altă parte ionii salifiați au conductivități foarte diferite de cele ale ionilor combinați cu protoni sau $OH^-$, adică aceste valori nu au semnificații pentru apele cu pH mult diferit de 7.

În anul 1963 Thomas R. Camp arată că există o relație grafică dublu logaritmică între conductivitate și mineralizație, așa cum se arată în figura 7.

Se poate ține cont numai de o relație empirică globală între rezistivitate și salinitate. Dacă măsurarea rezistivității se efectuează la temperatura de 20°C, se utilizează formula propusă de Doroschewski :

$$R_s = \frac{688\,000}{\rho_{20}}$$

în care $R_s$ — valoarea numerică a rezidiului fix, în mg/l, determinat la 105°C ;

$\rho_{20}$ — rezistivitatea apei exprimată în $\Omega$ $cm^{-1}$ $cm^{-2}$ și măsurată la 20°C.

Alți cercetători, Richard și Nguyen Van Cu, efectuînd numeroase experiențe, au ajuns la concluzia că valoarea 688 000 este cam mică pentru apele foarte slabe sau foarte puternic mineralizate și de aceea, în funcție de rezistivitate, propun alți coeficienți de salinitate din formula lui Doroschewski, așa cum se arată în tabela 9.

Chiar dacă nu există o corespondență perfectă între mineralizație (salinitate) și rezistivitate, prin măsurarea rezistivității se poate urmări cu precizie perturbările ce intervin în compoziția unei ape naturale. Determinarea acestei proprietăți fizice prezintă un interes major în controlul apelor alimentare, apelor utilizate în industrie, apei distilate și apei deionizate.

*Tabela 9*

**Relația dintre rezistivitate și coeficienții de salinitate**

| Rezistivitatea la 20°C ($\Omega$ cm$^{-1}$cm$^{-2}$) | Coeficienții de salinitate |
|---|---|
| Inferioară lui 100 | 850 432 |
| Cuprinsă între 100 și 1 200 | 758 544 |
| Cuprinsă între 1 200 și 3 000 | 715 920 |
| Cuprinsă între 3 000 și 6 000 | 769 574 |
| Cuprinsă între 6 000 și 20 000 | 947 657 |
| Superioară lui 20 000 | 1 365 079 |

Prin măsurători de rezistivitate, apele pot fi clasificate în mod practic așa cum se prezintă în tabela 10 :

*Tabela 10*

**Clasificarea apelor în funcție de rezistivitate**

| Ape | Rezistivitate în $\Omega$ cm$^{-1}$cm$^{-2}$, la 20°C |
|---|---|
| Foarte slab mineralizate | Superioară lui 10 000 |
| Slab mineralizate | Între 10 000 și 5 000 |
| Puțin mineralizate | Între 5 000 și 3 000 |
| Mineralizate | Între 3 000 și 1 500 |
| Puternic mineralizate | Între 1 500 și 1 000 |

## 2.5. RADIOACTIVITATEA APELOR

### 2.5.1. RADIOACTIVITATEA NATURALĂ

Unele substanțe aparținînd materiilor din care este alcătuit universul sînt spontan radioactive. Astfel, în scoarța terestră se găsesc compușii elementelor Uraniu, Radiu și Toriu care sînt radioactive. Conținutul mediu al acestor elemente în roci este :

$10^{-12}$ g Radiu/gram de rocă ;
$4 \cdot 10^{-6}$ g Uraniu/gram de rocă ;
$10^{-5}$ g Toriu/gram de rocă.

Există și un element radioactiv gazos, Radonul, care provine din dezagregarea naturală a radiului și care este apoi răspîndit în atmosferă.

Privind mai în detaliu această problemă, se afirmă că există cca 40 de elemente radioactive naturale care derivă de la capetele de seri : uraniu, actiniu și toriu, repartizate între 10 numere atomice diferite și care prin dezintegrare trec unele în altele.

În afară de acestea, o slabă radioactivitate naturală prezintă : potasiu, rubidiu, samariul, lantanul și neodimiul.

Radioactivitatea naturală are ca rezultat emiterea de radiații $\alpha$ (helioni), radiații $\beta$ (electroni) și radiații $\delta$ (fotoni). De exemplu, poloniul se transformă spontan în plumb :

$$^{210}_{84}Po \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He$$

O altă sursă de radioactivitate naturală slabă provine din razele cosmice, care avînd o energie considerabilă, influențează constituenții atmosferei producînd urme de izotopi radioactivi de hidrogen, beriliu, fosfor și carbon.

Deci, pe de o parte apele naturale pot avea o radioactivitate datorită dizolvării unor compuși ai rocilor (în special apele de izvor), iar pe de altă parte, așa din precipitații antrenează gaze sau izotopi radioactivi din atmosferă.

Astfel, apele dulci conțin o radioactivitate de pînă la 0,1 m $\mu$ Ci/l, care corespunde la $5 \cdot 10^{-13}$ g Ra/l, iar apa mărilor se caracterizează printr-o radioactivitate de 0,03 m $\mu$ Ci/l, care corespunde la $14 \cdot 10^{-15}$ g Ra/l.

Cercetările au arătat că apa de izvor și în special cea din izvoarele termo-minerale conține o radioactivitate mai mare în comparație cu apa din rîuri și din mări. Explicația constă în faptul că apa din izvoare este mai bogată în săruri radioactive în timp ce radioactivitatea rîurilor și în special a mărilor este pusă pe seama radonului dizolvat, care are o perioadă relativ scurtă de dezintegrare.

## 2.5.2. RADIOACTIVITATEA ARTIFICIALĂ

Pe cale artificială, prin bombardamente cu neutroni, protoni, deutroni, radiații $\alpha$, $\beta$, $\delta$, s-a reușit să se provoace dezintegrarea multor atomi și să se obțină astfel mii de izotopi radioactivi, inclusiv elementele transuraniene. Spre deosebire de radioelementele naturale care emit numai radiații X.

Iată două exemple de dezintegrare artificială :

Ții $\alpha$, $\beta$, și $\delta$, izotopii artificiali emit în plus electroni pozitivi ($\beta^+$) și ra-

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He^{2+} \rightarrow {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n$$

$$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He^{2+} \rightarrow {}^{11}_{6}C + {}^{1}_{0}n$$

Reacția de fisiune în lanț se datorește coptării neutronilor de slabă energie de către nucleele grele (de exemplu de către nucleele de uraniu —235) ceea ce conduce la distrugerea echilibrului neutroni-protoni al nucleului inițial și provoacă sciziunea acestuia în două fragmente cu emisia a doi sau trei neutroni.

Aceștia la rîndul lor provoacă sciziunea altor nuclee și reacția se continuă cu o mare viteză și cu o degajare formidabilă de energie. În pilele atomice, utilizînd un moderator (grafit) și un absorbant (bare de cadmiu) reacția în lanț poate fi limitată și orientată în scopul producerii de energie termică.

Iată deci că radioactivitatea în ape poate să provină și din deversarea apelor utilizate la răcirea pilelor atomice.

Odată cu efectuarea exploziilor nucleare s-a pus și se pune tot mai acut problema cunoașterii conținutului radioactiv al apelor și în special al apelor alimentare. Deopotrivă trebuiește cunoscută și natura izotopilor radioactivi artificiali din ape.

Radiul și izotopul stronțiului ( $^{90}_{38}Sr$) sînt foarte periculoși pentru că aparținînd elementelor alcalino-teroase, se fixează în țesuturile sistemului osos, au perioade lungi de dezintegrare, se elimină greu din organism și în plus emit radiații $\alpha$ și $\beta$ (mai nocive decît radiațiile $\delta$ ). Cesiul —137, alt izotop radioactiv rezultat din explozii nucleare, deși are o perioadă de dezinteegrare de aproximativ 33 ani, nu este atît de periculos în raport cu radiu și stronțiu —90, deoarece se elimină foarte repede din organism.

Radioelementele au perioade de înjumătățire foarte variate. De exemplu, perioada radiului este de 1 622 ani, perioada radonului este de 3,83 zile, perioada actiniului este de 3,92 secunde. Radioelementele cu perioadă de înjumătățire lungă transferă apelor o radioactivitate permanentă, iar cele cu perioadă de înjumătățire scurtă transferă apelor o radioactivitate temporară.

## 2.5.3. LIMITE TOLERABILE ALE DOZELOR DE RADIOACTIVITATE

Organismul uman și animal se poate obișnui cu o anumită doză de radioactivitate din apa de alimentație, fără ca el să sufere. Apa din rețeaua de alimentație a orașului Barcelona posedă o radioactivitate de 0,14—0,18 mμ Ci/l, iar apa din fîntînile săpate în regiunile granitice din Suedia și folosită pentru alimentația oamenilor, atinge o radioactivitate de 6 mμ Ci/l.

Pentru a defini limitele tolerabile de radioactivitate, Comitetul Internațional, reunit în anul 1955 și însărcinat cu protecția radiologică, a luat în discuție posibilitatea evaluării cantității de energie radioactivă susceptibilă de a fi absorbită de o ființă vie. Pe baza acestor considerente s-a ajuns la definirea röntgenului (R), care este cantitatea de radioactivitate X sau $\gamma$ capabilă să producă într-un $cm^3$ de aer uscat (în condiții normale, 0°C și 1 atm.) o unitate electrostatică (eus, CGS) de sarcini ionice de semn pozitiv sau negativ, adică sarcina elementară (fiind 4,802. $10^{-10}$ cgs) produce $2{,}08 \cdot 10^9$ perechi de ioni. Experimental s-a constatat că oricare ar fi natura radiațiilor utilizate, energia necesară pentru a creea o pereche de ioni în aerul normal este de 32,5 electroni-volți (1 eV = $1{,}61 \cdot 10^{-12}$ erg) și deci 1 röntgen corespunde la o absorbție de :

$$\frac{2{,}08 \times 10^9 \times 32{,}5 \times 1{,}16\ 10^{-12}}{1{,}293\ 10^{-3}} = 83{,}8 \text{ erg s/g de aer uscat (0°C, 1 atm).}$$

Eficacitatea ionizării țesuturilor vii este puțin diferită de absorbția fizică și ea corespunde cu o absorbție de 93 erg s/g țesut viu.

O altă unitate este rem-ul, egal cu o doză de radioactivitate care produce aceleași efecte fiziologice ca 100 erg s de radiații X, $\beta$ sau $\gamma$.

Datorită diferitelor cauze, orice om primește anual 0,1—0,3 R. În radioterapie s-a constatat că doza maximă pe care o poate primi un individ,

fără să rişte ceva, este de 0,3 R pe săptămînă, dar deoarece nu se cunoaşte precis cantitatea de energie radioactivă care poate să producă efecte genetice, Organizaţia Mondială a Sănătăţii a estimat ca doză maximă pentru deplina securitate, 0,03 R/individ/săptămînă. În acest caz concentraţia radioactivă a apelor potabile nu trebuie să depăşească 0,001 mμ Ci/l în radiaţii α sau 0,01 mμ Ci/l în radiaţii β sau γ.

Totuşi, se consideră că doza totală maximă admisibilă de radiaţii este de 5 röntgeni pe an, adică 0,1 R pe săptămînă, pentru fiecare individ.

În Franţa, limitele maxime admise ale conţinuturilor de izotopi radioactivi din apele potabile, în mCi/l, sînt următoarele :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Carbon | — 14 . . . $3 \cdot 10^3$ | Fier | — 59 . . . $1 \cdot 10^2$ |
| Sodiu | — 24 . . . $8 \cdot 10^3$ | Cobalt | — 60 . . . $4 \cdot 10^2$ |
| Fosfor | — 32 . . . $2 \cdot 10^2$ | Cupru | — 64 . . . $5 \cdot 10^3$ |
| Sulf | — 35 . . . $5 \cdot 10^3$ | Zinc | — 65 . . . $2 \cdot 10^3$ |
| Clor | — 36 . . . $4 \cdot 10^3$ | Stronţiu | — 90 . . . $8 \cdot 10^{-1}$ |
| Potasiu | — 42 . . . $3 \cdot 10^3$ | Iod | — 131 . . . 60 |
| Calciu | — 45 . . . $1 \cdot 10^2$ | Radiu | — 226 . . . $4 \cdot 10^{-2}$ |

Din aceste date se constată că cel mai tolerabil este iodul şi cel mai puţin tolerabil este radiul.

## 2.5.4. UNITĂŢI DE INTENSITATE RADIOACTIVĂ

În mod obişnuit, pentru a defini unitatea de tensitate radioactivă se pleacă de la dezintegrarea radiului şi transformarea acestuia în radon :

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{4}_{2}He^{2+} + {}^{222}_{86}Rn$$

Calculul şi experienţa au arătat că plecînd de la tipul zero, intensitatea radioactivă creşte şi apoi devine constantă după aproximativ 25 zile. Echilibrul fiind atins, cantitatea limită de radon acumulată pe un gram de radiu este 0,66 $mm^3$ (0°C şi 760 mm) ; în acest moment cantitatea dezintegrată de radiu este de 0,03 mg/g.

Această intensitate radioactivă a cantităţii de radon care este în echilibru cu 1 g de radiu este tocmai ceea ce se numeşte 1 Curie (Ci).

Submultiplii unităţii de intensitate radioactivă sînt :

| | |
|---|---|
| milicurie | $= 10^{-3}$ curie (mCi) |
| microcurie | $= 10^{-6}$ curie (μCi) |
| milimicrocurie (nanocurie) | $= 10^{-9}$ curie (mμCi) |
| picocurie | $= 10^{-12}$ curie (pCi) |

În general, 1 curie este cantitatea dintr-un radioelement oarecare care suferă într-o secundă acelaşi număr de dezintegrări ca 1 gram de radiu.

Experienţa a arătat că activitatea corespunzătoare la 1 curie de radiu produce $3{,}7 \cdot 10^{10}$ dezintegrări pe secundă. Deci unitatea de intensitate ra-

dioactivă, curie-ul se definește ca fiind activitatea nucleară a unui nuclid radioactiv oarecare pentru care numărul de dezintegrări este $3{,}7 \cdot 10^{10}$/sec.

În prezent se tinde să se utilizeze pe scară tot mai largă o unitate de intensitate radioactivă derivată, numită rutherford-ul (rd) și care este egală cu o activitate de $10^6$ dezintegrări/secundă.

Microrutherford-ul este o intensitate radioactivă egală cu 60 dezintegrări/minut, adică o dezintegrare pe secundă.

## 2.5.5. MĂSURAREA RADIOACTIVITĂȚII APELOR

### 2.5.5.1. RADIOACTIVITATEA GLOBALĂ

Măsurătorile de radioactivitate sînt în general relative. Acestea se iau comparativ cu soluția etalon a unui radioizotop.

Dar cum de cele mai multe ori nu se cunoaște cu exactitate natura elementelor radioactive din apă este foarte dificilă alegerea radioizotopului pentru prepararea soluției etalon. În plus, este necesar să se acorde o atenție deosebită etalonării comptorilor în sensul că trebuiesc respectate condițiile geometrice identice ale probei de apă cu cele ale soluției etalon. În mod curent, pentru determinarea radioactivității prin emisiunea de particule $\alpha$, se utilizează plutoniu —239 ca sursă fină de etalonare și uraniu natural ca sursă grosieră de etalonare. De asemenea, pentru determinarea radioactivității prin emisiunea de radiații $\beta$, se utilizează stronțiu — Ytriu-90 sau Cesiu —137 ca surse fine și potasiu natural ca sursă grosieră de etalonare. Determinarea radioactivității apelor prin măsurătoarea emisiunii de radiații $\gamma$ nu poate da indicații asupra radioactivității globale ci numai asupra unui singur element emițător de radiații, dacă natura acestuia este bine cunoscută. Totuși, dacă laboratorul este echipat cu un $\gamma$-spectrometru, măsurătoarea emisiunii de radiații prezintă avantagii : este neglijată problema auto-absorbției (supărătoare în cazul măsurării radiațiilor $\alpha$ și $\beta$), se determină atît cantitatea cît și natura radioelementelor care emit radiații $\gamma$, analiza este nedestructivă și poate fi repetată fără concentrare prealabilă a probei. Trebuie amintit faptul că tehnica de spectrometrie $\gamma$, cantitativă, este ineficace pentru radioelementele care nu emit radiații $\gamma$ și că această tehnică este mai puțin sensibilă în raport cu măsurătoarea $\beta$-activității.

S-a arătat că radioactivitatea apelor se măsoară prin intermediul cantității de radiații $\alpha$, $\beta$ sau $\gamma$ emise, dar indiferent de acest fapt trebuie specificată necesitatea de a măsura radioactivitatea gazelor dizolvate în apă, suspensiilor solide din apă și în sfîrșit radioactivitatea sărurilor dizolvate în apă.

Inițial, pentru studiul radioactivității apelor s-a utilizat un montaj clasic, propus de Pierre Curie și anume o cameră de ionizare legată de un electroscop cu foiță de aur. După viteza de deplasare a foiței de aur se aprecia radioactivitatea. Ulterior, aparatele s-au perfecționat continuu.

### 2.5.5.1.1. **Radioactivitatea gazelor din apă**

Prin proba de apă de 1—1,5 l se barbotează în curent de azot. Gazele antrenate trec printr-un tub cu $P_2O_5$ pentru uscare și apoi sînt introduse într-o cameră de ionizare. Camera de ionizare, alcătuită dintr-o cutie închisă al cărui perete este conductor, conține un electrod metalic perfect izolat. Între electrod și peretele conductor se stabilește o diferență de potențial de cîteva sute de volți. Dacă gazele sînt radioactive, se produce un curent slab care este apoi amplificat. În cele mai bune condiții se pot decela curenți de ordinul $10^{-12}$—$10^{-15}$ amperi, produși de radiațiile $\alpha$, $\beta$ sau $\gamma$.

### 2.5.5.1.2. **Radioactivitatea suspensiilor solide din apă**

Se ia un volum de 1 litru probă de apă. Se filtrează pe o membrană de celuloză uscată și cîntărită și apoi se supune examinării cu un scintilator, adecvat pentru numărătoarea particulelor $\alpha$, sau cu un detector Geiger-Muller, mai indicat în cazul evaluării radiațiilor $\beta$.

### 2.5.5.1.3. **Radioactivitatea sărurilor dizolvate**

Se evaporă un volum cunoscut de apă, după filtrare, și se măsoară activitatea rezidiului. Din cauza acțiunii absorbante de către o parte din rezidiu pentru măsurători precise, acesta se dizolvă în $HNO_3$ și constituentul radioactiv se coprecipită cu sulfat de bariu. Apoi se măsoară activitatea precipitatului, așezat într-o capsulă de aluminiu, cu ajutorul detectorului Geiger-Müller sau scintilatorului fotomultiplicator.

Detectorul Geiger-Muller este constituit dintr-un tub cilindric al cărui perete interior este conductor și în care este plasat un fir metalic izolat. Între perete și firul metalic se stabilește o diferență de potențial de 1 500 V. Tubul conține sub presiune mică (10 cm coloană de mercur) un amestec de vapori organici (alcool, compus halogenat, argon). Un capăt al tubului cilindric este obturat de o fereastră foarte subțire de mica sau de aluminiu, lîngă care în exterior se așează cupola cu sursa radioactivă (proba).

O parte din radiațiile acesteia ($\beta$) pătrund în tub și provoacă ionizarea atmosferei interioare, adică impulsuri de curent, care amplificate, sînt numărate electronic. Numărul de impulsuri pe minut, înregistrate de aparat este proporțional cu numărul de dezintegrări ale sursei în unitatea de timp. Compararea se face prin raportarea la un etalon radioactiv (de exemplu o soluție titrată de stronțiu-90 în echilibru cu ytriu-90).

În cazul măsurătorii particulelor $\alpha$, se utilizează scintilatorul fotomultiplicator. Rezidiul obținut după evaporarea apei, sau precipitatul (dacă s-a utilizat coprecipitarea cu $BaSO_4$) se așează într-o capsulă de aluminiu. Particulele emise trec printr-o fantă și lovesc un ecran din sulfură de zinc, activată cu argint.

Scînteile luminoase emise sînt primite și amplificate de o fotocelulă electrică multiplicatoare de electroni și numărate.

Etalonul de comparare este $U_3O_8$ și știind că 1 mg de $U_3O_8$ are activitatea $\alpha$ de 1 300 dezintegrări pe minut se deduce activitatea probei de apă.

Radioactivitatea $\alpha$ sau $\beta$ a volumului probei de apă evaporată, în $\mu$Ci/ml, se calculează făcînd produsul dintre numărul de impulsuri/minut și factorul de talonare.

Radioactivitate apelor poate fi determniată și înregistrată automat. Pe o bandă de hîrtie care se derulează, la intervale de timp stabilite este adusă cîte o picătură de apă. Picăturile trec prin fața unei lămpi de infraroșu pentru evaporare și rezidiile sînt examinate cu scintilatori. Rezultatele se înregistrează continuu.

### 2.5.5.2. MĂSURAREA RADIOACTIVITĂȚII UNOR ELEMENTE DIN APĂ

S-a arătat că în mod obișnuit se determină în ape radioactivitatea globală. Totuși, în unele cazuri se impune necesitatea determinării radioactivității unor anumite elemente, aflate în apă.

#### 2.5.5.2.1. Cesiul 137

Ionii de cesiu din apă schimbă ionii de amoniu dintr-un precipitat de fosfomolibdat de amoniu. 30 litri de apă filtrată se trec printr-o coloană cu rășină Dowex 50. Trecerea prin coloană de sticlă ($\varnothing = 3{,}2$ cm și $H = 35$ cm) durează cel mai puțin 48 ore.

Eluarea se efectuează cu 900 ml $HNO_3$4N și apoi cu 300 ml de apă deionizată. La soluția colectată se adaugă 50 ml $Ba(NO_3)_2$ (10 g/l) și 0,5 ml $H_2SO_4$ concentrat. Se aduce la fierbere și se adaugă cîteva cristale de $BaSO_4$. Se lasă să se decanteze peste noapte, se centrifughează și soluția separată se tratează cu 4 ml HF concentrat și 0,2 ml $CsNO_3$ (10 g/l). Se agită electromagnetic. Se adaugă 200 mg fosfomolibdat de amoniu și se filtrează pe hîrtie de filtru.

Precipitatul se spală cu o soluție formată din 35 ml HF concentrat și 1 000 ml $HNO_3$3N, se usucă și se transferă într-o capsulă pentru numărarea impulsurilor [1, 2, 3, 4].

#### 2.5.5.2.2. Stronțiul 89 și Stronțiul 90

Stronțiul se concentrează prin schimbători de ioni și apoi se precipită sub formă de carbonat prin antrenarea cu stronțiu inactiv. Distingerea între cei doi izotopi se bazează pe separarea prin extracție cu tenoiltrifluoracetonă și determinarea ytriului 90.

Pînă la un anumit punct se procedează ca la determinarea cesiului, adică 30 litri de apă filtrată se trec prin rășina Dowex 50 și se obține apoi un eluat cu $HNO_3$ și apă de 1 200 ml, cules într-un vas de 2 litri. Se adaugă 2 ml $Sr(NO_3)_2$ inactiv (10 g/l).

Soluția se neutralizează și se precipită cu 200 ml $NH_4OH$ concentrat + + 300 ml $Na_2CO_3$ 10%. Se centrifughează și se aruncă soluția. Precipitatul se dizolvă în $HNO_3$ 12 N, se transferă soluția într-o eprubetă de 50 ml și se evaporă la sec pe o baie de ulei. Se răcește și se reia reziduil cu 10 ml

de apă distilată și 15 ml de $HNO_3$ fumans. Se răcește pe o baie cu gheață, se centrifughează și se aruncă soluția, oprind precipitatul. Precipitatul se tratează de două ori ca mai sus și apoi se dizolvă în 10 ml de apă distilată.

Se adaugă 1 ml de azotat feric (5 g/l), 2 ml $NH_4OH$, se agită și se cetrifughează. Se potrivește *p*H-ul soluției la valoarea 7 cu $HNO_3$ 6 N și două picături de soluție alcoolică deindicator universal (0,1%). Se adaugă 10 ml de acid acetic (180 g/l), 2 ml acetat de amoniu (462 g/l) și 1 ml azotat de bariu (10 g/l) pentru a antrena precipitarea bariului. Eprubeta cu soluție se aduce la fierbere pe baia de apă și cu atenție se adaugă cu picătura 1 ml soluție de cromat de sodiu (255 g/l).

Soluția se răcește la robinetul de apă, se centrifughează timp de 5 minute, se transvazează într-o eprubetă de 50 ml iar precipitatul se aruncă. Se adaugă 1 ml cromat de sodiu pentru a verifica dacă precipitarea bariului a fost cantitativă, se centrifughează și se transferă soluția într-un vas de 100 ml, la care se adaugă 20 ml de apă, 20 ml carbonat de sodiu 10% și 2 ml $NH_4OH$ concentrat. Se filtrează precipitatul de carbonați pe o pîlnie Buhner cu placa filtrantă demontabilă, se notează ziua în care s-a efectuat precipitarea și după 3 săptămîni, timp necesar pentru echilibrarea $^{90}Sr+^{90}Y$, se supune numărătorului de impulsuri.

Pentru a separa $^{90}Y$, precipitatul de carbonați se dizolvă în 2 ml de acid acetic, apoi se ajustează *p*H-ul la valoarea 5, prin adăugarea de 2 ml soluție tampon (1 volum de acid acetic de concentrație 180 g/l+1 volum de acetat de amoniu 6 N) și completare cu apă distilată pînă la 20 ml. Soluția se transferă într-o pîlnie de separare de 50 ml și ytriul se extrage cu porțiuni de 5 ml (5 g tenoiltrifluoracetonă+100 ml benzen). Fazele organice se reunesc într-o altă pîlnie de 50 ml și se spală cu 5 ml soluție tampon cu $pH = 5$. Se notează ora la care s-a efectuat extracția și ytriul se reextrage de 3 ori cu cîte 5 ml $HNO_3$ 1 N. Se evaporă soluția într-o capsulă de oțel inoxidabil și se măsoară radioactivitatea. Limita de sensibilitate este de $5 \cdot 10^{-10}$ μCi/ml [1,5].

### 2.5.5.2.3. Radonul

Radonul dizolvat în apă este antrenat prin barbotare în camera unui scintilator, pregătită special [6].

Într-un balon de barbotare se introduce 50—100 ml din proba de apă. Aerul utilizat pentru antrenarea gazului radon se trece printr-un cartuș cu cărbune activ în vederea reținerii urmelor de radon atmosferic și apoi se barbotează încet prin probă.

Printr-o supapă, gazele antrenate din apă sînt culese direct în balonul scintilator vidat, unde se efectuează numărătoarea după 3 ore de la antrenarea radonului.

În apele curative și minerale radonul se determină cu un electrometru static [7]. Radonul din apele subterane sau reziduale se extrage în eter etilic și se măsoară radioactivitatea cu un numărător lichid de scintilații [8].

### 2.5.5.2.4. **Radiul**

După eliminarea radonului dizolvat prin degazarea apei, proba închisă etanș se lasă în repaus patru zile, timp necesar transformării radiului în radon și apoi se antrenează gazul radon în camera scintilatorului.

Într-o capsulă din sticlă rezistentă (Pyrex) se evaporă 500 ml de apă pînă la volumul de 5 ml. Se reia cu 10 ml de HCl concentrat și se transferă într-un balon de barbotare. Se spală cu atenție pereții capsulei cu apă distilată astfel ca volumul total al lichidului din barbotor să nu depășească 40 ml. Cu o pompă de vid, timp de 20 minute, se elimină eventualele urme de radon dizolvat în probă. Se notează data și ora degazeificării probei. Se închide etanș barbotorul și după 4 zile se antrenează radonul, provenit din radiu, în camera scintilatorului. Se efectuează și o determinare martor asupra unei probe identice de apă, care conține radiu —226 pentru a cunoaște randamentul numărătorului de scintilații [9].

### 2.5.5.2.5. **Ruteniul**

Ruteniul din probele de apă se eliberează din complecși prin tratări succesive cu alcalii și acizi, apoi se oxidează în forma $RuO_4$, prin tratare cu un amestec oxidant ($KMnO_4+KIO_4+Ag_2O$). Se distilă prin încălzire moderată și distilatul se prinde în apă acidulată cu $H_2SO_4$ și răcită cu gheață. Din fază apoasă, ruteniul se extrage cu tetraclorură de carbon, se elimină solventul prin evaporare în curent de aer și rezidiul se supune examinării impulsurilor [10, 11].

## BIBLIOGRAFIE


1. Dalton, J. C. ; Welch , G. A. : Anal. Chem. Acta, 15, 317 (1956).
2. Kahn, B. ; Smith, D. K. ; Straub, C. P. : Anal. Chem., 29, 1210 (1957).
3. Broadbank, R. W. C. ; Dhabanandana, S. ; Harding, R. O. : Analyst, 85, 365 (1960).
4. Yamagata, N. Yamagata : Analyst, 86, 282 (1960).
5. Kooi, J. : Anal. Chem., 30, 542 (1958).
6. Jurain, G. : Geochimica et Cosmochimica Acta, 20, 51 (1960).
7. Quentin, K. E. ; Scheretzenmayer, G. : Z. Lebensen.-Unters.-Forsch., 87 (1969) ; CA., 70, 90667 v (1969).
8. Chung, M. C. ; Yu, K. H. ; Chung , H. P. : J. Nucl. Sci., (Seoul), 7, 29 (1967) ; CA., 69, 109717 q (1968).
9. Rodier, J. ; *L'analyse chimique et physico-chimique de leau*, Dunod, Paris, 1966.
10. Scheidhauer, J. ; Messainguiral, L. ; Chimie Anal., 9, 452 (1963).
11. Meadows et Matlack : Anal. Chem., 34, 89 (1962).

## 2.6. DETERMINĂRI FIZICO-CHIMICE

### 2.6.1. DETERMINAREA *p*H-ULUI

Avînd în vedere faptul că *p*H-ul unei probe de apă poate să varieze în timp din cauza depunerii sărurilor sau datorită unor constituienți din pereții recipientului de conservare, este indicat ca determinările acestei mărimi fizico-chimice să se efectueze odată cu recoltarea probelor.

Măsurarea *p*H-ului apei se efectuează prin trei metode :

a) cu hîrtie indicatoare ;

b) cu soluții de indicatori ;

c) potențiometric.

Determinarea *p*H-ului cu ajutorul hîrtiei indicatoare este o metodă foarte lejeră și în același timp destul de aproximativă. De aceea vom insista mai pe larg asupra celorlalte două metode.

#### 2.6.1.1. METODE COLORIMETRICE CU SOLUȚII DE INDICATORI

La proba de apă se adaugă un anumit volum din soluția indicatorului și colorația apărută se compară cu o scară de culori preparate din soluții cu *p*H cunoscut.

##### 2.6.1.1.1. Indicatori

*Indicator universal.* Este preparat dintr-un amestec de mai mulți coloranți și permite estimarea *p*H-ului între 1 și 10.

Iată o rețetă de preparare a indicatorului universal :

| | |
|---|---|
| Fenolftaleină | 10 mg |
| Roșu de metil | 20 mg |
| Dimetilaminoazobenzen | 30 mg |
| Albastru de brom timol | 40 mg |
| Albastru de timol | 50 mg |
| Alcool etilic | 50 ml |

La această soluție se adaugă cîteva picături de hidroxid de sodiu pînă se obține o tentă galbenă. Apoi indicatorul este gata pentru utilizare. În funcție de *p*H indicatorul își schimbă culoarea după cum urmează :

| | |
|---|---|
| *p*H = 2 | roșu |
| *p*H = 4 | orange |
| *p*H = 6 | galben |
| *p*H = 8 | verde |
| *p*H = 10 | albastru |

*Roșu de metil.* Se prepară prin dizolvarea a 0,1 g colorant în 300 ml alcool etilic și se completează cu apă distilată pînă la un volum total de 500 ml. Se utilizează pentru ape acide cu *p*H 4,2—6,3, virajul fiind de la roșu carmin la galben orange.

*Galben de alizarină R.* Se prepară prin dizolvarea a 0,1 g colorant într-un litru de apă distilată. Se utilizează pentru apele alcaline, al căror *p*H variază între 10,1 și 12,1. Virajul de la galben la roșu orange este mai dificil de sesizat și pentru aceasta se adaugă o picătură de albastru de metilen în care caz virajul devine net și anume de la verde la violet.

*Bromocrezol purpură.* 0,1 g de colorant se majorează cu 3,7 ml NaOH n/20 și după dizolvare se aduce la 25 ml cu aceeași soluție de hidroxid de sodiu. Pentru utilizare, se diluează 1 ml din soluția de bază cu 9 ml de apă distilată. Este indicat pentru apele cu *p*H între 5,2—6,8, virajul fiind de la galben la purpuriu.

*Albastru de bromtimol.* Se prepară ca și indicatorul anterior cu deosebirea că la majorare se adaugă 3,2 ml soluție de NaOH N/20. Se utilizează pentru apele cu *p*H între 6—7,6, virajul fiind de la galben la albastru.

*Roșu de crezol.* Se cîntărește 0,1 g colorant și se majorează cu 5,3 ml NaOH N/20. Se aduce 25 ml cu NaOH N/20, iar pentru utilizare se diluează de 10 ori cu apă distilată. Domeniul de *p*H în care se utilizează este 7,2—8,8, iar virajul este de la galben la roșu.

*Albastru de timol.* Se prepară ca și indicatorul de mai sus cu deosebirea că la majorare se utilzează 4,3 ml NaOH N/20.

Se folosește pentru apele cu *p*H între 8,0 la 9,6, virajul destul de net, de la galben pal la albastru.

### 2.6.1.1.2. Soluții tampon cu pH cunoscut

Soluțiile tampon cu *p*H cunoscut se obțin prin amestecarea unor soluții de bază în proporții bine determinate, așa cum se arată în tabela 11 cu apă bidistilată pînă la 200 ml.

### 2.6.1.1.3. Altă scară de comparare

Într-o eprubetă se introduc 0,6 ml soluție de indicator, formată din o parte roșu de metil (0,1 g colorant+100 ml alcool etilic+7,4 ml NaOH 0,05 N+apă pînă la 500 ml) și două părți albastru de brom-timol (0,1 g colorant+50 ml alcool etilic+3,8 ml NaOH 0,05 N+apă distilată pînă la 250 ml). Apoi se toarnă în eprubetă 10 ml din proba de apă decantată. Coloratia obținută se compară cu o scară de etalonare, preparată prin amestecarea unor soluții, de concentrații bine cunoscute :

$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (59,5 g se dizolvă și se completează la 1 000 ml cu HCl 1%) ;

$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (45,05 g se dizolvă și se completează la 1 000 ml cu HCl 1%) ;

$CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (400 g se dizolvă și se completează la 1 000 ml cu HCl 1%) ;

$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (200 g se dizolvă și se completează la 1 000 ml cu $H_2SO_4$ 1%).

Aceste soluții de bază se amestecă în proporții determinate și se diluează cu apă bidistilată așa cum se arată în tabela 12 colorîndu-se în nuanțe corespunzătoare variațiilor de *p*H din probele de apă.

*Tabela 11*

**Prepararea soluțiilor cu *p*H cunoscut**

| HCl,n/5 ml | NaOH,n/5 ml | KCl,n/5 ml | Ftalat acid de K n/5 ml | Fosfat monopotasic n/5 ml | Acid boris + KCl, n/5 ml | pH rezultat |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 97 | — | 50 | — | — | — | 1 |
| 64,5 | — | 50 | — | — | — | 1,2 |
| 41,5 | — | 50 | — | — | — | 1,4 |
| 26,3 | — | 50 | — | — | — | 1,6 |
| 16,6 | — | 50 | — | — | — | 1,8 |
| 10,6 | — | 50 | — | — | — | 2 |
| 46,7 | — | — | 50 | — | — | 2,2 |
| 39,6 | — | — | 50 | — | — | 2,4 |
| 32,95 | — | — | 50 | — | — | 2,6 |
| 26,42 | — | — | 50 | — | — | 2,8 |
| 20,32 | — | — | 50 | — | — | 3,0 |
| 14,7 | — | — | 50 | — | — | 3,2 |
| 9,9 | — | — | 50 | — | — | 3,4 |
| 5,97 | — | — | 50 | — | — | 3,6 |
| 2,63 | — | — | 50 | — | — | 3,8 |
| — | 0,4 | — | 50 | — | — | 4,0 |
| — | 3,7 | — | 50 | — | — | 4,2 |
| — | 7,5 | — | 50 | — | — | 4,4 |
| — | 12,15 | — | 50 | — | — | 4,6 |
| — | 17,7 | — | 50 | — | — | 4,8 |
| — | 23,85 | — | 50 | — | — | 5,0 |
| — | 29,95 | — | 50 | — | — | 5,2 |
| — | 35,45 | — | 50 | — | — | 5,4 |
| — | 39,85 | — | 50 | — | — | 5,6 |
| — | 43,00 | — | 50 | — | — | 5,8 |
| — | 3,72 | — | — | 50 | — | 5,8 |
| — | 45,45 | — | 50 | — | — | 6,0 |
| — | 5,70 | — | — | 50 | — | 6,0 |
| — | 47,00 | — | 50 | — | — | 6,2 |
| — | 8,6 | — | — | 50 | — | 6,2 |
| — | 12,6 | — | — | 50 | — | 6,4 |
| — | 17,8 | — | — | 50 | — | 6,6 |
| — | 23,65 | — | — | 50 | — | 6,8 |
| — | 29,63 | — | — | 50 | — | 7,0 |
| — | 35 | — | — | 50 | — | 7,2 |
| — | 39,5 | — | — | 500 | — | 7,4 |
| — | 42,8 | — | — | 50 | — | 7,6 |
| — | 45,2 | — | — | 50 | — | 7,8 |
| — | 2,61 | — | — | — | 50 | 7,8 |
| — | 46,8 | — | — | 50 | — | 8 |
| — | 3,97 | — | — | — | 50 | 8 |
| — | 5,9 | — | — | — | 50 | 8,2 |
| — | 8,5 | — | — | — | 50 | 8,4 |
| — | 12,0 | — | — | — | 50 | 8,6 |
| — | 16,3 | — | — | — | 50 | 8,8 |
| — | 21,3 | — | — | — | 50 | 9 |
| — | 26,7 | — | — | — | 50 | 9,2 |
| — | 32,0 | — | — | — | 50 | 9,4 |
| — | 36,85 | — | — | — | 50 | 9,6 |
| — | 40,8 | — | — | — | 50 | 9,8 |
| — | 43,9 | — | — | — | 50 | 10,0 |

*Tabela 12*

**Prepararea scării de etalonare**

| Clorură coaltoasă ml | Clorură ferică ml | Clorură cuprică ml | Sulfat de cupru ml | Apă bidistilată ml | pH corespunzător probei de apă |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,35 | 5,85 | 0,05 | — | 2,75 | 5,8 |
| 1,30 | 5,50 | 0,15 | — | 3,05 | 6,0 |
| 1,40 | 5,50 | 0,25 | — | 2,85 | 6,2 |
| 1,40 | 5,00 | 0,40 | — | 3,20 | 6,4 |
| 1,40 | 4,25 | 0,70 | — | 3,65 | 6,6 |
| 1,80 | 3,05 | 1,00 | 0,40 | 3,75 | 6,8 |
| 1,80 | 2,50 | 1,15 | 1,05 | 3,50 | 7,0 |
| 2,10 | 1,80 | 1,75 | 1,10 | 3,25 | 7,2 |
| 2,20 | 1,60 | 1,80 | 1,90 | 2,50 | 7,4 |
| 2,20 | 1,10 | 2,25 | 2,20 | 2,25 | 7,6 |
| 2,20 | 1,05 | 2,20 | 3,10 | 1,45 | 7,8 |
| 2,20 | 1,00 | 2,10 | 4,00 | 0,70 | 8,0 |
| 2,20 | 1,00 | 2,00 | 4,30 | 0,50 | 8,2 |
| 2,20 | 0,80 | 1,60 | 5,00 | 0,40 | 8,4 |

*Observații.* Metoda colorimetrică de determinare a *p*H-ului prezintă unele dezavantagii : intensitatea culorii soluțiilor variază în timp, majoritatea indicatorilor sînt inutilizabili în prezența protidelor, în afară de *p*H intensitatea culorii indicatorilor depinde și de concentrația sărurilor în apă, oxidanții din probele de apă așa cum sînt clorul liber sau derivații clorurați pot descompune parțial indicatorii conducînd la măsurarea eronată a *p*H-ului.

### 2.6.1.2. METODA POTENȚIOMETRICĂ DE DETERMINARE A *p*H-ULUI

Spre deosebire de metoda colorimetrică, metoda potențiometrică trebuiește preferată datorită preciziei ridicate și faptului că nu este influențată de suspensiile, substanțele oxidante sau substanțele organice existente în probele de apă. În metoda potențiometrică se măsoară tensiunea electromotoare a celulei formate din doi electrozi, unul de sticlă (indicator) și altul de calomel-clorură de potasiu (de referință). Diferența de potențial dintre cei doi electrozi este funcție lineară de *p*H sau mai exact, potențialul electrodului depinde de activitatea ionilor de hidrogen din soluție așa cum se prezintă prin relația lui Nernst :

$$E = K + \frac{RT}{F} \log \cdot a_{H^+}$$

în care : $R$ este constanta gazelor, exprimată în jouli pe grad ;
$T$ este temperatura absolută ;
$F$ este Farady-ul (96 500 coulombi) ;
$a_{H^+}$ este activitatea ionilor de hidrogen ;
$K$ este o constantă, care depinde de natura sticlei electrodului și de aparatul de măsură.

Aparatul de măsură se numește *p*H-metru și exprimă rezultatele în unități de *p*H sau milivolți, sensibilitatea fiind de 0,1 unități de *p*H sau 10 mV.

Înaintea determinărilor *p*H-metrul trebuiește etalonat cu ajutorul soluțiilor de referință :

— ftalat monopotasic 0,05 M, are $pH = 4{,}00$ la 20°C ;
— tartrat monopotasic, soluție saturată, are $pH = 3{,}57$ la 20°C ;
— fosfat monopotasic+fosfat disodic 0,025 M are $pH = 6{,}88$ la 20°C ;
— borax 0,01 M, are $pH = 9{,}22$ la 20°C.

Metoda potențiometrică se caracterizează prin precizia deosebită la măsurarea *p*H-ului între valorile 1—10. Peste valoarea 10 trebuiesc efectuate corecții în plus datorită concentrațiilor ionilor de sodiu. Sub valoarea 1 se efectuează corecții în minus datorită efectului de aciditate. Însă, după cum se știe, *p*H-ul apelor naturale sau industriale variază între 4 și 10 și deci numai în cazuri cu totul excepționale vor fi necesare corecțiile despre care am vorbit mai sus.

## 2.6.2. DETERMINAREA POTENȚIALULUI REDOX, *r*H

Potențialul redox al apei (*r*H-ul) caracterizează acțiunea oxidantă sau reducătoare a apei.

Potențialul redox se definește ca fiind valoarea $E_0$ a diferenței de potențial electric existent între un electrod din metal nobil (Pt) cufundat într-o soluție care conține părți egale din forma redusă și din forma oxidată a sistemului (ambele de concentrație sau activitate = 1) și un electrod normal de hidrogen.

Sistemele oxidante se caracterizează printr-un potențial de semn pozitiv, iar sistemele reducătoare au potențialul de semn negativ.

De exemplu, sistemul $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ are $E_0 = +0{,}7$ 1v, pentru *p*H între 4,5—8,5, iar sistemul $S^{2-}/S$ are $E_0 = -0{,}25$ v pentru $pH = 8$.

În locul potențialului electric se poate aplica noțiunea presiunii hidrogenului molecular în echilibru cu sistemul (în cazul nostru proba de apă) considerînd disocierile următoare :

$$H_2 \rightleftarrows 2\,H$$
$$2\,H \rightleftarrows 2\,H^+ + 2\,e^- \quad \text{caracterizate prin } K_1 = \frac{(P_{(H)})^2}{P_{(H_2)}}$$

și $Fe^{3+} + H \rightleftarrows Fe^{2+} + H^+$ caracterizat prin :

$$K_2 = \frac{C_{(Fe^{2+})} \cdot C_{(H^+)}}{C_{(Fe^{3+})} \cdot P_{(H_2)}}$$

Ultima relație arată că în condiții termodinamice precise există o legătură între echilibrul $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ și presiunea hidrogenului molecular. Iată deci posibilitatea de a caracteriza o soluție prin mărimea *r*H, definită ca logaritmul zecimal cu semn schimbat al presiunii fictive a hidrogenului molecular, exercitată la suprafața soluției, în echilibru cu cea mai mică cantitate de hidrogen molecular dizolvat, iar acesta din urmă fiind în echilibru cu protonii $H^+$ :

$$rH = \log \cdot \frac{1}{P_{(H_2)}} = -\log \cdot P_{(H_2)}, \text{ presiunea se ia în atmosfere.}$$

Cu cît $r$H este mai mic cu atît puterea reducătoare a apei este mai mare. Ca și potențialul redox electric, $r$H-ul depinde de $p$H-ul sistemului considerat. Datele experimentale conduc la următoarea scară de valori :

| | Electrodul normal de hidrogen | Apa pură (neutră din punct de vedere redox) | Electrodul normal de oxigen |
|---|---|---|---|
| $P_{H_2}$ | 1 atm. | | $10^{-42}$ atm. |
| | | $P_{H_2} = P_{O_2}$ | |
| $P_{O_2}$ | $10^{-42}$ atm. | | 1 atm. |
| $E_O$ | 0 v | 0,81 v | 1,23 v |
| $r$H | 0 | 27 | 41 |

În general, există o relație care leagă $r$H-ul de forța electromotoare $E$ și $p$H :

$$E = \frac{RT}{F} \lg \frac{1}{P} \; ; \quad r\mathrm{H} = \frac{E + 0{,}06p\mathrm{H}}{0{,}03} \text{ sau mai precis}$$

$$r\mathrm{H} = \frac{E + 0{,}058p\mathrm{H}}{0{,}029}$$

Deci determinarea presiunii $P$ (în atmosfere) a hidrogenului gazos în echilibru cu hidrogenul molecular dizolvat în soluție, sau într-un cuvînt determinarea $r$H-ului se efectuează prin intermediul măsurării diferenței de potențial între un electrod normal de hidrogen și un electrod de platină.

Mărimea $r$H este foarte utilizată în caracterizarea apelor, pentru că puterea reducătoare sau oxidantă a unei ape este în relație directă cu cantitatea de oxigen dizolvată, iar acesta din urmă are implicații privind apa de alimentație, dezvoltarea vieții în apă, efectele corozive ale apei asupra instalațiilor etc.

# 3. ANALIZA SUBSTANȚELOR ANORGANICE DIN APĂ

## 3.1. DETERMINAREA GAZELOR DIN APĂ

În ape se pot găsi o serie de gaze, provenite în mod natural sau ca efect al poluării.

Gazele se dizolvă în mod obișnuit în apă ($O_2$, $N_2$, $H_2$, $CO_2$, $H_2S$, $SO_2$, halogeni, $CH_4$, gaze rare) sau sînt reținute în apă ca urmare a unei reacții chimice :

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$
$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$$

Solubilitatea gazelor în apă depinde de temperatură și presiune, dar cum presiunea intervine numai în cazuri foarte rare, trebuie luată în considerație temperatura. De reținut este faptul că solubilitatea gazelor în apă scade odată cu creșterea temperaturii acesteia. Faptul acesta reiese clar și din fig. 8. Iată solubilitatea oxigenului în apă, la 10°C și 20°C, presiunea fiind egală cu 1 atm (tabela 13).

Numai în cazuri cu totul excepționale se efectuează determinarea globală a cantității de gaze dizolvate. Pentru aceasta, cu ajutorul unei aparaturi speciale, suficient de complicate, proba de apă se aduce la fierbere, la o presiune atît de mică încît solubilitatea fizică a gazelor în apă să devină nulă. Gazele se culeg într-o biuretă sub mercur, la o presiune cunoscută cu ajutorul unui manometru adaptat în acest scop. Diferențiat, gazele se determină astfel :

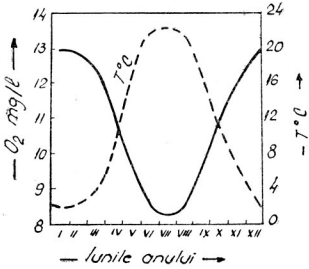



Fig. 8. Variația anuală a conținutului mediu de oxigen dizolvat în rîul Rîmnicul Sărat, în perioada 1950—1972.

*Tabela 13*

**Solubilitatea oxigenului în apă**

| t°C | Oxigen dizolvat, mg/l | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | O.A. Alekin 1952 | Caton L. Popescu I. 1963 | Dussant (din J. Catalan 1969) | STAS 6536—62 și J. Catalan Lafuente 1969 | H. Elmore T. Hayes 1960 |
| 0 | 14,70 | 14,47 | 14,16 | 14,62 | 14,65 |
| 10 | 11,47 | 11,25 | 10,92 | 11,33 | 11,27 |
| 20 | 9,39 | 9,10 | 9,17 | 9,17 | 9,02 |

Volume cunoscute (3—4 $cm^3$) din gazele extrase din apă vor fi trecute pe rînd în cuve sub mercur (pentru controlarea presiunii și izolarea de aer) în care se găsesc succesiv :

1) Cîteva cristale umezite de sulfat de cupru. Ca urmare a reacției :

$$CuSO_4 + H_2S \rightarrow CuS + H_2SO_4$$

va fi reținut hidrogenul sulfurat. Diminuarea de volum va arăta conținutul de $H_2S$.

2) Soluție 40% (d + 1,41) de hidroxid de potasiu. Prin reacția :

$$CO_2 + 2\,KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

va fi reținut bioxidul de carbon, proporțional cu diminuarea de volum.

3) Dacă este prezent bioxidul de sulf, acest gaz va fi absorbit și el de către hidroxidul de potasiu :

$$SO_2 + 2\,KOH \rightarrow K_2SO_3 + H_2O$$

Pentru a distinge cantitățile de bioxid de carbon și bioxid de sulf se procedează astfel : soluția de hidroxid de potasiu se tratează cu o cantitate cunoscută de soluție de $I_2$ n/10, se acidulează cu $H_2SO_4$ și se titrează excesul de $I_2$ cu tiosulfat. În felul acesta se determină bioxidul de sulf și prin diferență, din volumul gazelor absorbite, se calculează bioxidul de carbon.

4) Volumul de gaz rămas după absorbție pe hidroxid de potasiu se trece în cuvă sub mercur, unde se află un fragment de pirogalol topit și un volum de hidroxid de potasiu 80% de 12 ori mai mare ca fragmentul de pirogalol. Diminuarea de volum a gazelor corespunde absorbției oxigenului.

5) Volumul rezidual de gaz de la operația anterioară se introduce într-un eudiometru (cu 2 electrozi de platină). Acolo se mai introduce un volum cunoscut de oxigen pur și cu o bobină de inducție se declanșează o scînteie. Vor avea loc arderile :

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O \;;\quad CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

2.v +1.v O.vol ; 1.v +2.v 1.v +O.vol

Se efectuează o nouă absorbție cu KOH pentru $CO_2$, o nouă absorbție cu pirogalol pentru $O_2$ în exces și din cele două ecuații (inclusiv diminuarea de volum) se determină $H_2$ și $CH_4$.

Restul de gaze vor fi : azotul și gazele rare.

Pentru determinarea azotului și gazelor rare se pleacă de la un volum cunoscut de gaze extrase din apă și se utilizează o aparatură complicată, inițiată de Moureau și Lepape.

Gazele, cu ajutorul unei pompe, trec succesiv printr-o serie de tuburi din sticlă care conțin : KOH (pentru a reține $CO_2$), $P_2O_5$ (pentru a reține urmele de apă), Ca metalic încălzit la roșu (pentru a reține azotul sub formă de $Ca_3N_2$ și oxigenul sub formă de CaO), amestec de CuO+Cu încălzit la roșu (pentru a reține gazele combustibile), KOH și $P_2O_5$ (pentru a reține $CO_2$ și $H_2O$ rezultate din combustie).

Se repetă operația pînă ce volumul de gaze rămase numai variază. Reziduul gazos, format numai din gazele rare, urmează un alt circuit : se trec aceste gaze printr-un tub care conține cărbune degazeificat din nucă de cocos, răcit cu oxigen lichid (—183°C).

Pe cărbune se absorb : argonul, kryptonul și xenonul, iar heliul și neonul, care nu se absorb se separă.

Prin încălzirea tubului cu cărbune la +80°C se eliberează majoritatea cantității de argon. Încălzind același tub cu cărbune la 400°C, se eliberează restul de argon și întreaga cantitate de krypton și xenon. Aceste ultime două gaze se determină spectrofotometric prin compararea intensității liniilor caracteristice cu ale liniilor unor amestecuri cu titru cunoscut.

### 3.1.1. HIDROGENUL

Hidrogenul liber nu se întîlnește în apele naturale, dar poate fi prezent în apele din fierbătoarele industriale. Astfel, la temperaturi ridicate, fierul este atacat de apă cu degajare de hidrogen :

$$3\,Fe + 4\,H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2\uparrow$$

De asemenea, în apele puțin acide fierul este atacat de ionii de hidrogen, degajîndu-se hidrogenul molecular :

$$Fe + 2\,H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2\uparrow$$

Prezența hidrogenului liber în apă indică efectul coroziv al acesteia. Dozarea hidrogenului se poate efectua prin combustie eudiometrică sau prin oxidare catalitică pe un gel de silice platinată. De asemenea, se pot utiliza soluții lichide absorbante : compuși organici ca picrat de sodiu sau antrachinon — 2,7-disulfonat de sodiu și care conțin o suspensie coloidală de paladiu.

Faber și Brand (CA 63,2745 h, 1965) utilizează o metodă indirectă de determinare a hidrogenului dizolvat, bazată prin reacția dintre hidrogen și oxigen în prezența catalizatorului de Pt.

Pentru aceasta se colectează două probe identice. În prima probă se determină oxigenul dizolvat iar în a doua se adaugă o emulsie de platină

și apoi se determină oxigenul dizolvat. Diminuarea cantității de oxigen corespunde cu hidrogenul dizolvat, care a reacționat total.

În vaporii degajați din fierbătoare, hidrogenul se poate determina și conductometric, datorită conductibilității calorifice foarte ridicate a acestuia. În acest scop, vaporii se trec într-o celulă de cupru, în interiorul căreia se află un fir de platină alimentat convenabil cu curent electric. Peretele metalic al celulei este menținut la 30°C. Se stabilește un gradient de temperatură care depinde de atmosfera internă a celulei. Se ia o altă celulă identică cu prima și care conține o diluție cunoscută de $H_2$ în azot sau aer. Cele două fire conductoare ale celulelor fac parte dintr-o punte Wheatstone clasică. Din etalonarea punții cu celula a doua se poate deduce conținutul în $H_2$ din gazul aflat în prima celulă. Această metodă deschide perspectiva determinării automate a hidrogenului prin adaptarea unui dispozitiv de înregistrare continuă a datelor.

## 3.1.2. OXIGENUL

Conținutul de oxigen nu interesează din punctul de vedere al potabilității unei ape, dar interesează din punct de vedere al poluării apei sau al utilizării acesteia în scopuri industriale.

Trebuie avut grijă ca în timpul recoltării, conservării, manipulării sau analizării probei de apă să se evite pierderile de oxigen sau îmbogățirea în acest element, în contactul cu atmosfera.

În acest scop este indicată utilizarea unor dispozitive speciale din sticlă ca pipeta Lévy, flaconul lui Lestrat și Coin etc. În afară de metodele de determinare a oxigenului în gazele extrase din apă, prin absorbție pe pirogalol sau eudiometric, în cele ce urmează se vor arăta cîteva metode de dozare a oxigenului direct în proba de apă.

### 3.1.2.1. METODE VOLUMETRICE

Se bazează, în general, pe fixarea oxigenului pe o substanță ușor oxidabilă și apoi determinarea directă sau indirectă a cantității de substanță oxidată.

Astfel, metoda Lévy presupune adăugarea la proba de analizat, a unei cantități cunoscute de sare feroasă în mediu alcalin și apoi titrarea excesului de ioni Fe(II) cu permanganat de potasiu, în mediu acid.

Mai interesantă și mult mai utilizată este metoda Winkler. Aceasta constă în fixarea oxigenului dizolvat pe hidroxid manganos, $Mn(OH)_2$, precipitat în prealabil prin reacția dintre $MnCl_2$ sau $MnSO_4$ și ionii $OH^-$ adăugați în proba de apă.

$$2\,Mn(OH)_2 + 1/2\,O_2 + H_2O \rightarrow 2\,Mn(OH)_3$$

Apoi proba se acidulează :

$$2\,Mn(OH)_3 + 6\,HCl \rightarrow 2\,MnCl_3 + 6\,H_2O$$

și se adaugă iodură de potasiu :

$$2\,MnCl_3 + 2KI \rightarrow 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + I_2$$

Iodul liber, rezultat în reacție, se titrează cu tiosulfat în prezență de amidon :

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$$

Analiza se efectuează astfel :

Se umple cu proba de apă un flacon de 150—250 ml.

Cu o pipetă se introduce 1 ml (sau 2 ml dacă apa conține mult $CO_2$) dintr-o soluție de hidroxid de sodiu — iodură de potasiu (15 g KI + 40 g NaOH + apă distilată pînă la 100 ml). Apoi se adaugă 1 ml de clorură manganoasă (50 g $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ și apă distilată pînă la 100 ml). Dopul se umectează cu apă și se astupă cu atenție flaconul fără să pătrundă vreo bulă de aer. Conținutul flaconului se agită puternic de cîteva ori și apoi se lasă să se depună hidroxidul de mangan, pînă ce soluția de deasupra precipitatului devine complet clară. Se deschide flaconul și cu o pipetă efilată se introduc 2,5 (5 ml) de HCl concentrat, la suprafața precipitatului. Se astupă flaconul cu dopul, se agită și se lasă în repaus 10 minute. Soluția se transferă într-un vas conic, se adaugă cîteva picături de soluție de amidon (1%) și se titrează cu tiosulfat de sodiu N/100 pînă la decolorare completă. Dacă $n$ este numărul de mililitri de tiosulfat folosit la titrare, conținutul probei analizate în oxigen dizolvat și exprimat în miligrame este :

$$\text{mg } O_2 = n \times 0{,}08$$

sau :

$$\frac{n \times 0{,}08 \times 1000}{V} = \text{mg } O_2/\text{l probă de apă}$$

în care $V$ = mililitri probă de apă luată în analiză.

Metoda lui Winkler conduce la rezultate bune pentru oxigenul dizolvat în ape cu condiția următoarelor precauțiuni :

— efectuarea corecției pentru volumul de apă dislocuit din flacon, prin adăugarea reactivelor (NaOH, KI, $MnCl_2$) ;

— pentru eliminarea interferenței nitriților, sărurile feroase și ferice, este indicat să se adauge azotură de sodiu la soluția de NaOH — KI (10 g $NaN_3$ pentru 1 l soluție NaOH — KI) și 1 ml KF, soluție 40%, înainte de dizolvarea precipitatului de hidroxizi în HCl ;

— dacă apa conține multe suspensii, acestea se elimină prin adăugarea a 10 ml soluție de alaun de potasiu și aluminiu 10% și 2 ml de $NH_4OH$ concentrat, iar analiza oxigenului se va efectua în soluția clară, aflată deasupra depunerilor ;

— interferența materiilor organice (care consumă iod) se cunoaște prin analiza unei alte probe de apă în condițiile în care acidul clorhidric se adaugă înaintea separării precipitatului de $Mn(OH)_3$.

Metoda Winkler de determinare a oxigenului dizolvat din ape este atît de apreciată încît între anii 1968—1973 s-au publicat cca. 15 articole în revistele de specialitate, care se referă la calitățile acestei metode sau care se pronunță pentru unele mici modificări :

Lichidul clar, aflat deasupra precipitatului de $Mn(OH)_3$ se elimină și precipitalul, după dizolvare se titrează cu hidrochinonă [1]. Vizual, se

poate determina 0,5 $mgO_2/l$ cu eroare de 5%. Dacă titrarea se efectuează amperometric sau potențiometric, se pot determina $\geqslant 10$ $\mu gO_2/l$.

Urme de oxigen dizolvat în apă se pot determina prin titrarea cu hidrochinonă în prezență de indicatorii difenilamină, feroină sau potențiometric [2].

Pentru eliminarea interferenței substanțelor organice după fixarea oxigenului pe $Mn(OH)_2$ Fadrus și Maly [3] înlătură aproximativ 75% din lichidul de deasupra precipitatului și după acidularea precipitatului adaugă soluție de alaun de Fe(III) și $NH_4^+$. Apoi se adaugă soluție 1% de dinitrofenol și xylenoloranje pînă la obținerea unei colorații albastre. Soluția se agită puternic introducînd în porțiuni mici bicarbonat de potasiu solid, care prin eliberare de $CO_2$ elimină oxigenul atmosferic de la suprafața probei de apă.

În continuare, soluția se tratează cu E.D.T.A. 0,05 M :

1 ml sol. E.D.T.A. = 2 792 mg Fe și 0,4 mg $O_2$

Pentru determinarea oxigenului dizolvat în apele reziduale care conțin tiouree, se încorporează în agentul reducător ($MnCl_2$) clorură mercurică, care blochiază gruparea reactivă tiocarbonil a ureei și oxigenul se titrează cerimetric.

Aceeași autori [4] fixează oxigenul din apă prin adăugarea de $MnSO_4$ și KOH. Precipitatul se dizolvă în acid acetic și se adaugă E.D.T.A. pentru a forma complexul Mn(III)—E.D.T.A. Acest complex se titrează cu o soluție standard de sare Mohr în prezența soluției 1% de 3,3′ dimetilnaftidină. Complexul Mn(III)—E.D.T.A. de culoare roșie se poate determina și spectrofotometric, la 490 nm [5].

Oxigenul dizolvat în sistemele apoase se poate determina și prin titrare cu Cr (II) în prezență de ioduri [6]. Stoechiometria de titrare este :

4 moli de Cr(II) pentru 1 mol de oxigen dizolvat.

Într-o altă metodă, la proba de apă se adaugă complexul $Cu(NH_3)_4Cl$, obținut prin reacția dintre pulbere de cupru, amoniac și clorură de amoniu. Oxigenul dizolvat trece Cu(I) în Cu(II), care după fierberea soluției se titrează cu E.D.T.A. în prezența indicatorului PAN [7].

Roskam și Langen [8] procedează astfel : La proba de apă se adaugă sulfat de Fe(II)-etilendiamină și Fe(III) rezultat în urma oxidării de către oxigenul dizolvat și se titrează cu E.D.T.A. în prezența acidului salicilic ca indicator.

Iodul liber în metoda Winkler poate fi măsurat absorbțiometric la 450 nm sau extras în $CHCl_3$ și comparat colorimetric cu standarde [9].

Un procedeu pentru determinarea oxigenului dizolvat, în limitele 0—50 $\mu g/l$, constă în măsurarea absorbției în UV a ionului $I_3^-$ produs cînd se adaugă iodura în metoda Winkler. Absorbanta se măsoară la 352 nm, utilizînd un spectrofotometru cu lampă de Wolfram sau de hidrogen [10].

Analiza unor cantități mici de oxigen prin metoda Winkler a fost efectuată pentru apele sărate [11], pentru apele poluate din bazine [12] sau cu scopul de evaluare critică a rezultatelor [13].

### 3.1.2.2. METODE COLORIMETRICE

Cu *ortotoluidină*. La 500 ml probă de apă se adaugă 1 ml NaOH 50%, 1 ml $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$, 40%. Se agită și se lasă în repaus.

Se adaugă 4 ml soluție de HCl (20 părți HCl concentrat la 100 ml apă distilată). După solubilizarea completă a precipitatului se adaugă 4 ml soluție de ortotoluidină 1% în soluție de HCl 20%. Vasul cu proba se lasă la întuneric, timp de 10 minute, la temperatura de 20°C. Culoarea galbenă care se dezvoltă se compară cu etaloane.

Cu *indigo-carmin*. Oxigenul dizolvat în apă oxidează reactivul în mediu alcalin, provocînd schimbarea culorii de la galben-verde la albastru-verde. Intensitatea culorii se compară cu etaloane preparate din amestecuri de soluții : $CoCl_2$, $FeCl_3$, $CuSO_4$.

Etaloanele se prepară după cum urmează :

Se cîntăresc separat 59,29 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$, 45,05 g, $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ și 62,45 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, se dizolvă în HCl 1% (1 volum soluție HCl concentrat : 99 volume de apă distilată), se aduc la 1 000 ml cu apă distilată și se păstrează fiecare în sticle de culoare brună.

Aceste soluții se amestecă în eprubete de 300 ml și în volume determinate, conform tabelei 14.

*Tabela 14*

**Prepararea seriei de soluții etalon**

| Soluție de $CoCl_2$ | Soluție de $FeCl_3$ | Soluție de $CuSO_4$ | Cantitatea de $O_2$ dizolvat în proba de apă |
|---|---|---|---|
| ml | ml | ml | mg/l |
| 0,75 | 35,0 | | 0 |
| 5,00 | 20,0 | | 5 |
| 6,25 | 12,5 | | 10 |
| 9,40 | 10,0 | | 15 |
| 13,00 | 6,4 | | 20 |
| 14,40 | 3,8 | | 25 |
| 14,60 | 3,3 | 0,2 | 30 |
| 15,10 | 2,8 | 1,1 | 35 |
| 15,50 | 2,4 | 2,2 | 40 |
| 16,10 | 2,0 | 2,8 | 45 |
| 18,30 | 1,7 | 8,1 | 50 |

În fiecare eprubetă se adaugă 2,3 ml soluție de HCl concentrat și apă distilată pînă la completarea volumului de 300 ml.

Eprubetele se astupă și se păstrează la întuneric.

Analiza se efectuează astfel : 50 ml probă de apă se introduc într-o eprubetă, se adaugă 0,8 ml soluție alcalină de indigo-carmin (0,18 g reactiv + 2 g glucoză se dizolvă în 50 ml apă, se adaugă 50 ml glicerină, se omogenizează prin agitare și se păstrează la întuneric, în vederea utilizării în analiză, la 4 volume din această soluție se adaugă 1 volum de KOH 9,45 M) și se compară culoarea cu seria de etaloane.

Cu același reactiv se pot determina 1—8 p.p.m.$O_2$ în 0,1 ml probă de apă, măsurînd absorbția luminii la 620 mμ [14].

Cu *safranină T*. Oxigenul dizolvat în apă oxidează forma redusă a safraninei T de la culoare galbenă la coloratia roșie.

Absorbanța soluției se măsoară la 520 nm. Legea Beer se verifică pentru 0—30 $\mu gO_2/l$ de apă. Dacă roșul de safraninâ $T$ se extrage în alcooli sensibilitatea metodei crește.

Metoda a fost adoptată pentru automatizarea determinării [15]. Pentru aceasta se utilizează analizor cu două celule fotoelectrice, funcționînd pe principiul compensației electronice.

Apa circulă paralel în două cuve (una de compensație și alta de analiză). În cuva de analiză, curentul de apă se întrerupe periodic cu ajutorul unui ventil electromagnetic. Automat în cuvă se introduce reactivul și se înregistrează semnalul electric.

Cu *albastru de metilen*. Reactivul se reduce (decolorează) cu glucoză în soluție alcalină. Culoarea albastră obținută prin reoxidarea cu oxigenul din apă se măsoară la 660 nm. Sensibilitatea metodei este de 0,5 $\mu gO_2/kg$ de apă și eroarea de 5% pentru 0—100 $\mu gO_2/kg$ de apă [16]. Ulterior, metoda a fost folosită cu unele modificări [17].

Cu *clorura diamino cuproasă*. Barbotînd un gaz inert prin proba de apă, oxigenul dizolvat este dislocuit și antrenat într-o soluție de $Cu(NH_3)_2Cl$ pe care o oxidează și astfel se poate determina fotometric [18].

*Oxidarea $CeCl_3$*. Metoda se bazează pe oxidarea $CeCl_3$ la $CeCl_4$ de către oxigenul dizolvat în apa condensată sau de alimentare a cazanelor. Absorbanța se măsoară la 320 nm [19].

Cu *reactivul N, N'-bis-(hidroxipropil)-o-fenilendiamina*.

La proba de apă se adaugă clorură manganoasă. Se alcalinizează soluția și datorită $O_2$ dizolvat se precipită $Mn(OH)_3$. În continuare, se adaugă reactivul preparat în soluție de HCl 25% și se măsoară absorbanța la 533 nm. Legea lui Beer se verifică pentru intervalul 0—5 p.p.m. Metoda este mai rapidă și autorii [20] afirmă că rezultatele sînt mai bune față de cele obținute în metoda Winkler.

Cu *acidul trans-1,2-diaminociclohexantetraacetic*.

Proba de apă se tratează cu soluții de $MnCl_2$ și NaOH.

După depunerea precipitatului de $Mn(OH)_3$, se adaugă reactiv solid și se potrivește $p$H-ul la valoarea 2—2,3 cu acid sulfuric. Se filtrează și se măsoară absorbanța soluției la 500 nm. Ionul Ca(II) interferă în această determinare [21].

### 3.1.2.3. METODE ELECTROMETRICE

Proba de apă care conține oxigen dizolvat se trece printr-un tub reductor Jones cu Zn și ionul Zn(II) eliberat se măsoară polarografic. Se folosește o soluție tampon cu $p$H = 6 ca suport electrolitic. Curba de calibrare este liniară în domeniul 0,1—7,0 $mgO_2/l$ [22].

Într-o altă metodă polarografică, electrozii fabricați din Au și Zn sînt protejați cu membrane permeabile pentru gaz. Electrolitul suport folosit este soluția de acetat de sodiu cu agar-agar [23]. Oxigenul dizolvat în lichide se determină ușor cu un polarograf portabil care include un electrod cu o membrană permeabilă pentru oxigen [24].

O celulă $Pt_I\ NaCl_{II}\ AgCl_I\ Ag$ a fost utilizată pentru determinarea oxigenului dizolvat în apă, cu o precizie de 2% [25]. Celula este acoperită cu o membrană de polietilenă și curentul care ia naștere este proporțional cu concentrația oxigenului. Metoda prezintă unele dificultăți și anume : com-

pensarea temperaturii, polizarea catodului de Pt și standardizarea periodică a aparatului.

Schmid și Mancy [26] descriu o metodă electrochimică pentru determinarea oxigenului dizolvat în prezența hidrogenului sulfurat, din probe de apă recoltate din lacuri și sedimente. Cuplul de electrozi Ag—Pb este acoperit cu mai multe straturi de membrane constînd din KOH și $Cd(NO_3)_2$ pe hîrtie, separate printr-o membrană poroasă pentru oxigen (polietilenă, polipropilenă, teflon).

Determinarea oxigenului din apă se poate efectua cu un analizor constînd dintr-o sîrmă de aur (catod) și o placă de zinc (anod) plasați într-o soluție de acetat de sodiu 0,1 N. Electroreducerea oxigenului are loc la —1,2 v pe curba de polarizare catodică.

Astfel se pot determina $10^{-6}$ pînă la 100% volume de oxigen [27].

Într-un alt procedeu [28] pentru determinarea continuă a oxigenului dizolvat, perechea de electrozi Au—Zn este imersată în electrolit alcalin și capsulată ermetic cu o membrană permeabilă pentru gaz.

Interdependența dintre concentrația oxigenului și temperatură a fost studiată cu ajutorul unui *sensor oximetric* [29] pe baza electrodului Pt—Ag ($Ag_2O$/AgCl). Prin această metodă se pot efectua simultan trei determinări de oxigen cu o sensibilitate de 0,0004 ml $O_2$/l. Oxigenul dizolvat în apă poate fi determinat și *cronoamperometric* [30], utilizînd electrozi de membrană. Metoda constă în aplicarea unui potențial de 0,7 v la electrod, măsurarea curentului după trei secunde și reechilibrarea după aproximativ 5 minute.

În metodele electrochimice bazate pe electrozi de membrană compensarea temperaturii se poate efectua prin incorporarea în circuit a doi termistori [31].

### 3.1.2.4. METODE RADIOMETRICE

Niki, Ujihira și Watanabe [32] utilizează o metodă polarografică și una radiometrică cu Tl și respectiv Taliu-204 pentru determinarea oxigenului. Ambele metode se bazează pe oxidarea taliului metalic de către oxigenul dizolvat. Apa se trece printr-o coloană cu granule de argint placate cu taliu și ionii de Tl(I) eliberați se determină polarografic :

$$4\ Tl + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Tl^+ + 4\ OH^-$$

În varianta radiometrică, taliul activ eliberat se măsoară cu un contor Geiger-Müller.

Într-o metodă asemănătoare [33], taliu-204 este depus pe strunjitură de cupru. Aparatul portabil, tranzistorizat și acționat de baterii poate determna 1 p.p.b. de oxigen dizolvat în apa potabilă sau sărată.

### 3.1.2.5. ALTE METODE

*Metoda cromatografică*. Pentru determinarea urmelor de oxigen în apa de alimentare a cazanelor se poate utiliza metoda gazcromatografică [34]. Proba de apă este ejectată dintr-un capilar cu un curent de heliu. Amestecul de oxigen și heliu se dirijează în cromatograf. Precizia este de ±4% pentru 1 $\mu gO_2$/l.

*Metoda spectrometriei de masă.* Radehenko și Davidyuk [34] izolează oxigenul dizolvat în apă prin tehnica cu guanidină pentru a crește precizia analizei prin mas-spectrometrie.

*Metoda de rezonanță paramagnetică.* Oxigenul din apele puternic poluate este deplasat cu propan și antrenat la un analizor de rezonanță paramagnetică [35]. Sensibilitatea metodei este de 0—3 mg/l.

### 3.1.2.6. CONSUMUL BIOCHIMIC DE OXIGEN (CBO)

Din cauza deversării în apă a resturilor, în special de natură organică, acestea se descompun pe seama oxigenului dizolvat, lipsind flora și fauna acvatică de cantitatea de oxigen necesară menținerii și dezvoltării acestora.

Prin *CBO* se înțelege *determinarea cantității de oxigen molecular conținut într-un anumit volum de apă și utilizată într-un timp dat pentru oxidarea bacteriană a materiilor organice prezente.*

Determinarea se efectuează astfel : Se iau două probe identice de apă și într-una din probe se determină imediat oxigenul dizolvat. Cealaltă probă se păstrează la întuneric, la temperatura constantă de 20°C, timp de 5 zile și apoi se determină în aceasta oxigenul dizolvat. Diferența cantității de oxigen, găsită între cele două determinări, este tocmai ($CBO_5$), exprimat în mg/l.

De obicei, lucrurile sînt mai complicate pentru că adesea pentru a constata o diferență între cele două determinări de oxigen (la început și după 5 zile) este necesar de a îmbogăți de la început proba de apă în oxigen sau dimpotrivă de a introduce în probă o mică cantitate de resturi organice sau o cultură de microbi cu scopul de a metaboliza descompunerea în mod special a unui anumit tip de materie organică poluantă. Adică este vorba de o veritabilă dozare a materiilor organice din apă pe cale biologică, prin măsurători chimice.

De exemplu, se iau două probe de apă și se diluează fiecare de trei ori cu apă distilată saturată cu aer la 20°C (volumul total al fiecărei probe să fie de 250 ml). În fiecare probă se adaugă cîte 1 $cm^3$ soluție tampon (fosfat) cu pH 7,2. Într-una din probe, oxigenul se determină imediat și presupunem că rezultatul analizei este de 9,1 mg/l. Cealaltă probă, închisă ermetic, se păstrează la întuneric și la 20°C, timp de 5 zile, după care se analizează (presupunem că rezultatul este de 5,7 mg $O_2$/l). Atunci :

$$(CBO_5)\ 20°C = (9{,}1 - 5{,}7) \times 3 = 10{,}2\ \text{mg/l}$$

Este de la sine înțeles că determinarea CBO se complică atunci cînd proba de apă conține : substanțe oxidante (de exemplu $Cl_2$), substanțe reducătoare ($NO_2^-$, $NH_3$, $S^{2-}$, $Fe^{2+}$), unele metale (cuprul diminuează activitatea bacteriană).

### 3.1.2.7. CONSUMUL DE OXIGEN DE CĂTRE MATERIILE ORGANICE

Deși se face distincție între *consumul biochimic de oxigen și consumul de oxigen de către materiile organice,* de cele mai multe ori aceste noțiuni se confundă.

Pentru determinarea consumului de oxigen de către materiile organice, majoritatea metodelor utilizează cantitatea de oxidant consumată de probele de apă.

Printre oxidanții utilizați în acest scop subliniem : $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $KIO_3$, $Ce(SO_4)_2$, $I_2$, cloramina *T* etc.

*$KMnO_4$*, în mediu acid. Într-un balon de 1 litru se introduc 200 ml apă de analizat și 10 ml de acid sulfuric 50%. Într-un al doilea balon de 500 ml se introduc 100 ml apă de analizat și 5 ml de acid sulfuric 50%. În fiecare din cele două baloane se introduc cîte 10 ml soluție de $KMnO_4$ N/80. Probele se fierb 10 minute și se lasă să se răcească, timp de o jumătate de oră. Se adaugă în fiecare balon cîte 10 ml soluție de sare Mohr (10 g sare Mohr +10 g $H_2SO_4$ și apă distilată pînă la 1 litru) pentru decolorare și apoi soluție de $KMnO_4$ N/80 din biuretă, cu picătura, pînă la colorarea într-o tentă slab roz a soluțiilor.

Diferența dintre volumele soluțiilor de permanganat de potasiu utilizate în cele două probe reprezintă numărul de miligrame de oxigen consumate de 1 litru de apă.

*$KMnO_4$*, în mediu alcalin. Se procedează ca mai sus cu deosebirea că în loc de acid sulfuric, în primul balon se adaugă 20 mililitri soluție saturată de bicarbonat de sodiu, iar în al doilea balon 10 mililitri din aceeași soluție de bicarbonat. O altă deosebire este aceea că înainte de adăugarea soluției de sare Mohr, se adaugă 20 ml $H_2SO_4$ 50% în primul balon. Calculul se efectuează la fel.

Metoda cu permanganat de potasiu este superioară aceleia cu iod [36], este foarte indicată pentru analiza apelor poluate [37] și a fost automatizată [38].

Beck [39] titrează *amperometric* excesul de permanganat cu *fenilarsenit*. În absența clorului, proba de apă se tratează cu $KMnO_4$ și se lasă în repaus. Alte probe se tratează cu permanganat la intervale de 30 de minute și diferența dintre valorile obținute și concentrația inițială constituie necesarul de permanganat (oxigen) pentru fiecare interval de timp.

*$K_2Cr_2O_7$*. La proba de analizat se adaugă sulfat mercuric și reactiv ($K_2Cr_2O_7$ 0,05 N ; 20 g $Ag_2SO_4$ și 50% părți egale în volume de acizi sulfuric și fosforic concentrat). Amestecul se încălzește la 165° ± 1, se diluează cu apă și se titrează cu sare Mohr în prezența feroinei ca indicator. Precizia este bună pentru probele cu mai mult de 100 mg/l [40].

Dobbs și Williams [41] elimină interferența anionului $Cl^-$, adăugînd $HgSO_4$ care formează $HgCl_2$, solubilă și rezistentă oxidării cu $K_2Cr_2O_7$. Cercetările au arătat că dintre oxidanții : $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$, $I_2$, $K_2Cr_2O_7$, ultimul este reactivul cel mai adecvat pentru determinarea consumului de oxigen [42].

Baughman, Butler și Sanders [43] efectuează titrarea automată. Soluții utilizate : $K_2Cr_2O_7$ 0,03 N și sare Mohr 0,025 N.

Pînă la 5 mg/l, precizia este de ± 5%.

Excesul de bicromat, după oxidarea materiilor organice se poate determina și colorimetric [44].

*$K_2S_2O_8$*. Cu excepția azotului aminic care poate fi convertit în anionul $NO_3^-$, prin adăugarea de persulfat de potasiu majoritatea materiei organice se oxidează la $CO_2$ și $H_2O$. Azotatul de argint se utilizează pentru a masca $Cl^-$ și pentru a cataliza reacția de oxidare [45].

*Cloramina T*. La proba de apă se adaugă cloramina *T* și acid clorhidric și se lasă în repaus 30 minute. Se adaugă KI și după 5 minute se titrează excesul de oxidant cu tiosulfat de sodiu [46].

*Analiza în ultraviolet.* Ogura [47] a măsurat absorbția în ultraviolet, la 210—300 nm, a apelor naturale și arată că rezultatele constituie bune indicii asupra poluării apelor sărate.

*Analiza în infraroșu.* După diluare și omogenizare, o probă de 20 l de apă se injectează în tubul de combustie, lipsit de oxigen, la 875°C. În calitate de gaz purtător s-a folosit bioxidul de carbon și platina drept catalizator. Bioxidul de carbon se reduce la oxid de carbon și aceasta se determină cu analizorul de infraroșu.

Comparînd picul monoxidului cu o curbă standard se determină necesarul de oxigen din probă [48]. Interferă : HCl, $NH_4Cl$, NaCl, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ $PO_4^{3-}$.

*Electrometric* s-a determinat oxigenul dizolvat și C.B.O., folosind un sistem de electrod staționar din Pt, acoperit cu plastic [49]. Rezultatele sînt comparabile cu cele obținute prin metoda Winkler. Ansamblul de electrozi constă din electrodul staționar de Pt acoperit cu o membrană de polietilenă, conectat la un electrod suport de KCl sau hidroxid. Electrozii se introduc într-o celulă de sticlă și analiza se efectuează într-un sistem închis pentru a preveni reaerisirea. Se măsoară voltajul la temperatură constantă.

*Barometric.* Metoda constă în măsurarea schimbărilor de presiune atmosferică într-un vas închis de 903 ml care conține proba și care este vibrat pentru amestecarea continuă cu aerul de contact, aflat deasupra probei. Rezultatele pentru consumul biochimic de oxigen, după 5 zile de vibrație sînt comparabile cu cele obținute volumetric [50].

Într-o metodă automată de determinare a C.B.O. la proba de apă se racordează un barometru și pe măsura consumului de oxigen se adaugă în probă cîte 1 mgO/l produs cu ajutorul unui generator electrolitic. Viteza de adăugare a oxigenului, care scade în intervalul de 5 zile, se înregistrează continuu [51].

*Reducerea nitrificării.* Oxigenul din ape participă la procesul de nitrificare datorat unor bacterii [52]. Prin introducerea unor cantități cunoscute de $NH_3$—$N_2$ se determină reducerea nitrificării în 5 și 20 zile cu scopul cunoașterii indirecte a consumului biochimic de oxigen.

S-au efectuat studii de incubare a unor alge, asociate cu bacteria de nitrificare, timp de 5 zile la 20°C, pentru a se constata efectul acestora asupra determinărilor consumului de oxigen [53].

### 3.1.3. OZONUL

Ozonul se determină spectrofotometric din ape utilizînd proprietățile oxidante ale acestuia.

La $pH = 2$, în mediu de acid fosforic-fosfat acid, ozonul oxidează compușii N, N, N′, N′-tetrametil-p, p′-diaminodifenilmetan și N, N, N′, N′-tetrametil-p, p′-diaminotrifenilmetan la fluorone corespunzătoare, care se extrag în cloroform și se examinează la 492 nm.

Astfel se pot determina cantitativ 0,02—1,00 $mgO_3$/l de apă, în prezența altor oxidanți [54].

În apa potabilă, ozonul se determină iodometric sau spectrofotometric prin reacția de oxidare, în mediu de acid citric, a reactivului N, N, N′, N′-tetrametil-p-fenilendiamină [55].

În cantități de 0,01—1 mg/l, ozonul reacționează cu fosfat de Mn(II) formînd fosfatul de Mn(III). Acest compus este tratat cu o-toluidă și spectrofotometrat [56]. În cantități de peste 1 mg/l, se poate măsura direct absorbanța soluției violete de fosfat de Mn(III) [57]. Reacția este catalizată de Cr(III). Nu interferă oxidanții : $Cl_2$, $ClO_2$, $ClO_2^-$, $ClO_3^-$, $ClO_4^-$.

Ozonul se poate determina din probele de apă în prezența clorului [58]. La proba de apă se adaugă bromură de potasiu și acid sulfosalicilic în cantități corespunzătoare concentrației clorului prezent. Apoi se adaugă iodură de potasiu, acid sulfuric și amidon și se titrează cu tiosulfat. Alți autori [59] arată că în prezența clorului ozonul se determină mai bine prin metoda cu acid Chrome violet *K*.

## BIBLIOGRAFIE


1. Berka, A. ; Glassel, H. ; Hofmann, P. : Mikrochim. Acta, 1967, p. 828.
2. Berka, A. ; Hofmann, P. : Anal. Chim. Acta, 28, 196 (1963).
3. Fadrus, H. ; Maly, J. : Staedtehygiene, 19, 53 (1968), CA., 69, 3867 of (1968).
4. Fadrus, H. ; Maly, J. : Vom Wasser, 34, 132 (1967) ; CA., 69, 61438 v (1968).
5. Carvalho, A. H. de Calado ; J. G. ; Moura, M. L. de : Rev. Port. Quim. 5, 15 (1963) ; CA., 60, 10386 h (1964).
6. Woolfolk, J. B. ; Dinius, R. H. : Microchem. J., 14, 59 (1969).
7. Gertner, A. ; Grdinic, V. ; Parag, M. : Acta Pharm. Jugoslav., 20, 191 (1970) ; CA., 75, 52647 j (1971).
8. Roskam, R. Th. ; Langen, D. de : Anal. Chim. Acta, 28, 78 (1963).
9. Elliott, J. W. ; Progressive Fish Culturist, 25, 42 (1963).
10. Broenkow, W. W. ; Cline, J. D. : Limnol. Oceanogr., 14, 450 (1969).
11. Grasshoff, K. : Kiel Meeresforsch., 18, 42 (1962) ; CA., 57, 13552 a (1962).
12. Rebsdorf, A. : Intern. Ver. Theoret. Angew. Limnol., Verhand., 16, 459 (1965) ; CA., 68, 16013 w (1968).
13. Smit, G. B. ; Ehrenburg, J. P. : Mitt. Ver Grosskesselbenitzer, 78, 208 (1962) ; CA., 57, 11853 f (1962).
14. Meilyng, A. H. ; Frank, G. H. : Analyst, 87, 60 (1962).
15. Stepanova, N. D. ; Aleskovskii, V. B. : Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol., 7, 24 (1964) ; CA., 61, 5360 a (1964).
16. Devdariani, I. V. ; Shmaltsel, G. N., Prib. Sist. Upr., 1969, p. 42 ; CA., 72, 82834 y (1970).
17. Hamlin, P. A. ; Lambert, J. L. : Anal. Chem., 43, 618 (1971).
18. Rezayeva, L. T. : Zh. Analit. Khim., 17, 874 (1962).
19. De Graff Bierbrauwer, I. N. ; Golterman, H. L. : Chem. Environ. Aquatic Habitat, Proc. IBP (Int. Biol. Programme) — Symp. 1966, 158 (1967) ; CA., 70, 40570 n (1969).
20. Ostrowski, S. ; Jasinska, Z. ; Zolendziowska, Z. : Farm. Polska, 21, 743 (1965) ; CA., 65, 1959 a (1966).
21. Sastry, G. S. ; Hamm, R. E. ; Pool, K. H. : Anal. Chem., 41, 857 (1969).
22. Takahashi, T. ; Sakurai, H. ; Sakamoto, T. : Bunseki Kagaku, 13, 627 (1946) ; CA., 61, 10036 h (1964).
23. Smirnov, D. N. ; Kuzmin, A. A. ; Saifi, R. N. : Vodosnabzh. Sanit. Tekh., (1969), p. 18 ; CA., 71, 104988 k (1969).
24. Kuzmin, A. A. ; Kulikov, A. I. : Zavod. Lab., 39, 413 (1973).

25. Khaidarov, I. Sh. : Vestn. Mosk. Univ., Ser. VI. Biol., Pochvoved. 20, 59 (1965) ; CA., 66, 7867 f (1966).
26. Schimid, M. ; Mancy, K. H. : Chimia, 23, 398 (1969) ; CA., 72, 24453 n (1970).
27. Konnik, E. I. ; Mordukhovich, I. L. ; Kuzmin, A. A. : Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Stroit. Arkhitekt., 12, 160 (1969) ; CA., 72, 93245 h (1970).
28. Kuzmin, A. A. ; Smirnov, D. N. : Tr., Vses. Nauch.-Issled. Inst. Vodosnabzh., Kanaliz., Gidrotekh. Sooruzhenii Inzh. Gidrogeol., 20, 75 (1967) ; CA., 71, 33201 k (1969).
29. Solovev, L. G. : Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk. SSSR, 83, 63 (1967) ; CA., 68, 72086 f (1968).
30. Hissel, I. J. : Tribune CEBEDEAU 16, 60 (1963) ; CA., 59, 2507 e (1963).
31. Raible, R. W. ; Testerman, M. K. : U. S. Nat. Tech. Inform. Serv., PB Rep, No. 221019/3, Avail. NTIS, p. 81 (1973).
32. Niki, E. ; Ujihira, Y. ; Watanabe, H. : Bunseki Kagaku, 15, 306 (1966) ; CA., 67, 25319 g (1967).
33. Gillespie, A. S., Jr. ; Richter, H. G. : U.S.At. Energy Comm. ORO-592, 30 (1963).
34. Radchenko, N. P. ; Davidyuk, L. A. : Ukr. Khim. Zh., 35, 396 (1969) ; CA., 71, 24654 h (1969).
35. Staden, J. von ; Schlageter, H. : Oester.-Abwasser-Rundsch., 10, 90 (1965) ; CA., 67, 25251 d (1967).
36. Hartman, C. P. ; Pichamuthu, S. : J. Proc. Inst. Chem. (India) 39, 158 (1967) ; CA., 68, 15996 g (1968).
37. Vogl, K., Schumann ; G., Werner, J. : Branntweinwirschaft, 106, 620 (1966) ; CA., 66, 108074 d (1967).
38. Henriksen, A. : Technicon Symp., 2 nd, N. Y., London, 1965, p. 301.
39. Bekk, A. G. : Water Wastes Eng., 5, 42 (1968).
40. Jeris, J. S. : Water Wastes Eng., 4, 89 (1967).
41. Dobbs, R. A. ; Williams, R. T. : Anal. Chem., 35, 1064 (1963).
42. Mihail, M. ; Mușatescu, P : Hidrotehnica. Gospodărirea apelor meteorol., 11, 485 (1966).
43. Baughman, G. L. ; Butler, B. T. ; Sanders, W. M. : III, Water Sewage Works, 116, 359 (1969).
44. Adelman, M. H. : Water Wastes Eng., 5, 52 (1968).
45. Leithe, W. : Gas-Wasserfach, 110, 1233—5 (1969) ; CA., 72, 6069 n (1970).
46. Steinmetz, I. ; Losonczy, V. : Igiena (Buc.), 13, 341 (1964).
47. Ogura, N. : Nippon Kagaku Zasshi, 90, 601 (1969) ; CA., 71, 84416 s (1969).
48. Stenger, V. A. ; Van Hall, K. E. : Anal. Chem., 39, 206 (1967).
49. Eye, J. D. ; Repter, L. H., Keshavan, K. : Proc. Symp. Instr. Methods Anal. 6, F 4 (1960).
50. Young, J. C. ; Garner, W. ; Clark, J. W. : Anal. Chem., 37, 784 (1965).
51. Steincke, H. : Papier (Darmstadt), 21, 109 (1967) ; CA., 66, 118715 c (1967).
52. Siddiqi, R. H. ; Speece, R. E. ; Engelbrecht, R. S. ; Schmidt, J. W. : J. Water Pollution Control Federation, 39, 579 (1967).
53. Fitzgerald, G. P. : J. Water Pollution Control Federation, 36, 1524 (1964).
54. Koppe, P. ; Muhle, A. : Z. Anal. Chem., 210, 241 (1965).
55. Galster, H. : Z. Anal. Chem., 186, 359 (1962).
56. Hofmann, P. ; Stern, P. : Anal. Chim. Acta, 47, 113 (1969).
57. Ibid., 45, 149 (1969).

58. Vasilev, L. A.; Chelysheva, S. F.; Veselovskaia, V. D.: Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Stroit. Arkhitekt., 15, 104 (1972)., CA., 78, 140244 t (1973).
59. Ward, S. B.; Larder, D. W.: Water Treat. Exam., 22, 222—9 (1973); CA., 81, 16588 f (1974).

## 3.2. DETERMINAREA SUSPENSIILOR ȘI MINERALIZĂRII GLOBALE

### 3.2.1. SUSPENSII

Atunci cînd probele de apă conțin particule solide aflate ca suspensii (turbiditate) este obligatorie determinarea cantității acestora. În acest scop, un anumit volum de apă se filtrează prin : hîrtie de filtru, creuzet de porțelan cu masă filtrantă de azbest sau creuzet cu masă filtrantă de sticlă, în prealabil cîntărite. După uscarea acestora la 105°C, se cîntăresc din nou împreună cu reziduile și prin diferență se obține cantitatea de suspensii, care se raportează la 1 litru de apă.

### 3.2.2. MINERALIZARE GLOBALĂ

Prin mineralizare globală se înțelege cantitatea totală de săruri dizolvate în proba de apă, inclusiv substanțele organice.

Pentru a ne da seama de compoziția mineralizării trebuie luate în considerare stabilitățile sărurilor în funcție de temperatură :

*Carbonații și bicarbonații.* La mai puțin de 100°C, bicarbonații de sodiu, calciu și magneziu încep să piardă bioxid de carbon și apă pentru a trece în carbonați, astfel că la 125°C întreaga cantitate de bicarbonat de sodiu trece în carbonat neutru. Pentru trecerea completă a bicarbonaților de Ca și Mg în carbonați neutri este necesar un interval mai mare de temperatură.

*Sulfații.* $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, pierde o moleculă de apă între 110—170°C. A doua moleculă de apă se elimină la 170°C și apoi sulfatul anhidru este stabili pînă la 900°C.

Sulfatul de magneziu, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, elimină cinci molecule de apă la 140°C, iar ultima se elimină între 200 și 320°C.

Sulfații de sodiu și de potasiu pierd relativ ușor apa de cristalizare și apoi sînt stabili într-un interval mare de temperatură.

*Clorurile.* Clorura de calciu se deshidratează complet la 260°C, iar cea de magneziu la 172°C. Clorurile de sodiu și de potasiu devin complet anhidre prin încălzire la 100°C.

*Nitrații.* În general se deshidratează ușor. Totuși, nitratul de magneziu nu pierde total apa de cristalizare, prin încălzire în intervalul 105—110°C.

*Bioxidul de siliciu.* Pierde foarte greu apa. Complet anhidru devine numai prin încălzire la 1 000°C.

*Materiile organice.* Se află în special în apele poluate. Aceste materii rezistă prin încălzire la 100°C. Apoi treptat se descompun odată cu creșterea temperaturii.

Mineralizarea globală se determină după filtrarea apei, adică după eliminarea suspensiilor. Pentru o mai bună interpretare a mineralizării totale, este necesar să se determine : rezidiul sec (105—110°C), rezidiul fix (180°C), rezidiul sulfatat (calcinare la peste 700°C).

*Reziduu sec*

Într-o capsulă de platină sau de cuarț tarată se evaporă, pe o baie de apă, un anumit volum din proba de apă filtrată.

După evaporare, capsula cu rezidiul se usucă în etuvă, la 105—110°C, pînă la greutate constantă.

$$\text{Rezidiu sec} = \frac{P' - P}{V} \times 1\,000 \text{ (mg/l)}$$

în care : $P'$ = masa capsulei cu rezidiu, după uscare, în mg ;
$P$ = masa capsulei cîntărite înainte de evaporarea probei în mg ;
$V$ = volumul probei de apă evaporată, în ml.

În absența capsulei de platină sau cuarț se poate utiliza și o capsulă de porțelan.

Există obiceiul ca în multe laboratoare să se efectueze numai determinarea de rezidiu sec, aceasta confundîndu-se cu rezidiul fix, iar acesta din urmă să se mai numească și mineralizare globală.

*Reziduu fix*

Capsula cu rezidiu se usucă la etuvă, la 180°C, pînă la masă constantă. Pierderile de masă se datorează în mare parte deshidratării complete a clorurii de magneziu și sulfatului de calciu și a pierderii unei molecule de apă de către sulfatul de magneziu.

*Reziduu sulfatat*

Rezidiul fix, uscat la 180°C, după cîntărire se umezește cu $H_2SO_4$ concentrat, se evaporă la aer, se adaugă o mică cantitate de $(NH_4)_2CO_3$ pentru a transforma sulfații acizi în sulfați neutrii și se calcinează la 700°C pînă la masă constantă. În acest fel au fost eliminate substanțele organice. Rezidiul conține numai sulfați minerali și silice.

## 3.3. DETERMINAREA HALOGENILOR ȘI ANIONILOR HALOGENAȚI

### 3.3.1. FLUORUL

Elementul nu se găsește în stare liberă în ape ci numai sub formă de anion. Existența fluorurilor în apele naturale trebuiește pusă pe seama mineralelor : fluorina ($CaF_2$), criolita ($Na_3AlF_6$) și fluoroapatita $Ca_5(PO_4)_3F^-$, din rocile acide sau detritice. Deși numai unele ape de suprafață conțin cantități sesizabile de fluor, în majoritatea apelor subterane prezența acestui element se explică prin cantitatea mare de fluor ce se găsește în rocile acide din preajma zonelor vulcanice de profunzime.

Apele subterane, inițial bogate în fluor, dacă străbat roci calcaroase, ajung la suprafață cu conținuturi slabe datorită legării fluorului în compusul $CaF_2$, puțin solubil. Dimpotrivă, apele subterane cu cantități mici de fluor, dacă străbat în drumul lor spre suprafață soluri bogate în fosfați

naturali (așa cum este cazul regiunilor din Africa de Nord) se îmbogățesc în fluor. Deci conținutul de fluor dintr-o apă nu întotdeauna poate constitui un indicator geochimic, adică nu poate furniza indicații sigure privind existența sau absența unor concentrări de fluor în profunzimea scoarței terestre. Totuși analiza fluorului din apele potabile este de o importanță convîrșitoare pentru sănătatea omului, elementul avînd efecte negative sau pozitive în funcție de concentrație asupra dentiției și în special asupra sistemului osos. Conținuturi relativ ridicate de fluor alterează emailul de pe dinți, producînd pete de culoare galbenă, maron sau neagră, dezagreabile. Astfel în America, la Colorado Springs, conținutul în apa de băut depășește 7 $mgF^-/l$ și o mare parte din populație are emailul dinților alterat. Practic această maladie a dinților începe atunci cînd conținutul de fluor în apa de băut depășește 0,8—1 $mgF^-/l$ și se manifestă către vîrsta de 10 ani a indivizilor, cînd devine ireversibilă. Aceeași maladie s-a observat și în Africa de Nord, atît la om cît și la animale și se pare că nu numai fluorul în concentrații mari din apă constituie cauza îmbolnăvirii ci și fluorul acumulat în vegetație.

De asemenea, consumul unor ape cu conținuturi slabe de fluor provoacă cariile dentare. Astfel, o anchetă efectuată în S.U.A. asupra a 7 257 de copii din diferite regiuni a dus la următoarele rezultate :

— la conținuturi de 1,0—1,4 p.p.m.$F^-$, 290 dinți cariați pentru 100 copii ;
— la conținuturi de 0,5—0,9 p.p.m.$F^-$, 420 dinți cariați pentru 100 copii ;
— la conținuturi 0,5 p.p.m.$F^-$, 740 dinți cariați pentru 100 copii.

Din aceste date rezultă că atît în apă cît și în alimente cantitatea de anioni $F^-$ trebuie bine proporționată.

Analizele au arătat că atît dinții cît și sistemul osos în general conțin aproximativ 1% anion $F^-$ sub formă de fluoro-apatită sau carbonat-fluoro-apatită. Un exces de ioni $F^-$ introdus în organism duce la dispariția siliciului din sistemul osos.

În general, se admite că o apă potabilă trebuie să conțină 1 $mgF^-/l$. Dar nu trebuie luate hotărîri pripite de fluorurare a apei atunci cînd aceasta conține 1,5 $mgF^-/l$ pentru că o stare bună a sistemului osos mai depinde și de alți factori. Astfel, ionii de stronțiu, vanadiu și molibden favorizează calcifierea oaselor și deci o bună rezistență a dinților la carii, în schimb ionii de bariu, zinc și taliu împiedică fixarea calciului.

Tratarea apei potabile se impune totuși atunci cînd cantitatea de fluor este prea mare sau prea mică.

Analiza ionului $F^-$ din ape este dificilă din cauza concentrației scăzute în care se găsește, din cauza volatilității și din cauza tendinței pronunțate de a forma fluorocomplecși neionici.

### 3.3.1.1. METODE VOLUMETRICE DE DETERMINARE

Ionul $F^-$ se precipită cu o soluție titrată de nitrat de toriu, $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$, în prezența alizarinsulfonatului de sodiu și în mediu tamponat la $pH = 3$ cu ajutorul monocloracetatului de sodiu. Ionii de $Th^{4+}$ adăugați în exces formează cu indicatorul o colorație roșie care marchează sfîrșitul titrării. Reacția nu este întocmai stoechiometrică și deaceea soluția de

toriu trebuiește etalonată special cu o soluție de fluorură de sodiu cu titrul cunoscut.

Ca indicatori se pot folosi și alți reactivi cum este S.P.A.N.D.S., în mediu cu $pH = 3,5$ și care virează de la roșu la violet.

Rezultate mai bune se obțin dacă ionul $F^-$ este separat inițial prin distilare cu acid percloric [1].

Alți cercetători, în același gen de titrare, elimină inițial ionul $SO_4^{2-}$ prin precipitare cu benzidină hidroclorică [2], sau separă inițial fluorul prin rășini schimbătoare de ioni [3], [4].

Înaintea titrării, 100 ml probă de apă se acidulează cu HCl și se precipită ionul $SO_4^{2-}$ cu $BaCl_2$. Filtratul se trece prin rășina schimbătoare de cationi KU-2. La eluat se adaugă $CaCl_2$ și alizariusulfonat de sodiu, se acidulează cu HCl și se titrează cu nitrat de toriu [5].

Anionul $F^-$ se poate concentra cu o suspensie de $Mg(OH)_2$.

Suspensia se prepară prin adăugarea de NaOH la o soluție de $MgSO_4$, încălzire, decantare și spălare bine cu apă pentru eliminarea urmelor de $SO_4^{2-}$. Se adaugă 20 ml suspensie la 250 ml apă de analizat, se încălzește și după sedimentarea precipitatului se decantează. Precipitatul se dizolvă în $HNO_3$ și anionul fluor se titrează cu Th-alizarină [6].

### 3.3.1.2. METODE COLORIMETRICE ȘI SPECTROFOTOMETRICE

Majoritatea metodelor se bazează pe decolorarea soluțiilor complecșilor metalici de Ti, Th, Zr, Ce și La de către anionul $F^-$.

*Titan-acid cromotropic.* Într-un balon cotat de 500 ml se introduc 20 ml soluție de NaOH 20%, un anumit volum de apă pentru analizat, se completează la semn cu apă distilată și se filtrează dacă este cazul. Se pipetează o cotă parte (2—5 ml) din filtrat într-un balon cotat de 100 ml și se aduce cu acid la $pH$ 2—3. Se adaugă 20 ml soluție tampon (10,9 g acid monocloracetic se dizolvă în 2 l de apă și se adaugă NaOH ln pînă la $pH = 2,8$—3) și 2 ml reactiv titanocromotropic (60 g sare disodică a acidului cromotropic se dizolvă într-o mică cantitate de soluție tampon, se transferă într-un balon cotat de 1 000 ml, se adaugă 100 ml soluție de $Ti^{4+}$, preparată în $H_2SO_4$ 1 : 4 și care conține 1 mg Ti/ml. Balonul se completează la semn cu soluție tampon). Se completează balonul la 100 ml cu soluție tampon, se agită, se examinează extincția pe filtrul verde al unui colorimetru și se compară cu o curbă de etalonare.

*Zircon-quinalizarină.* Lacul de Zr-quinalizarină se adaugă la un anumit volum din proba de apă și în urma decolorării se determină cantitatea de fluor [7]. Cu această metodă se pot determina 0,1—3,5 mgF$^-$/l. Nu interferă : 5 p.p.m. de Fe, 0,2 p.p.m. de Al, 40 p.p.m. de $SO_4^{2-}$ și 0,25 p.p.m. de $PO_4^{3-}$.

*Zircon-alizarină.* În urma adăugării lacului la proba de apă care conține $F^-$ se eliberează proporțional alizarina.

Aceasta se extrage în pentanol și se măsoară absorbția stratului organic la 430 n.m. [8]. Pentru a elimina interferențele se adaugă o cantitate cunoscută de $F^-$ la una sau două probe identice și rezultatele se examinează comparativ. Metoda este precisă, abaterile fiind de $\pm 0,05$ p.p.m.F.$^-$.

În aceeași metodă, anionul $F^-$ se separă inițial prin distilare [9], aluminiul nu interferă dacă se lucrează la 35°C [10], interferența ionilor $SO_4^{2-}$

şi $Cl^-$ se elimină adăugînd aceeaşi cantitate din aceşti ioni în soluţiile standard [11] care există şi în probele analizate de apă sărată.

*Toriu-alizarină.* După separarea $SO_4^{2-}$ prin precipitare ca $BaSO_4$ şi după separarea metalelor polivalente prin extracţie cu acetilacetonă, fluorul se concentrează cu MgO şi se determină cu Th-alizarina [12]. Sensibilitatea metodei este de 10 $\mu gF^-/l$,

*Zircon-alizarină S.* Lacul a fost utilizat pentru determinarea urmelor de fluor din apă potabilă [13] şi din apă clorurată [14].

*Ceriu-alizarincomplexonul.* Metoda s-a folosit pentru determinarea fluorului din apele de precipitaţie [15] şi din apele reziduale [16]. Elementele interferente s-au eliminat cu schimbători de ioni. Absorbţia s-a măsurat la 617 nm.

*Lantan-alizarincomplexonul.* Metoda se bazează pe formarea complexului de culoare albastră între fluorura de lantan şi alizarincomplexonul. În soluţie apoasă, absorbanţa se măsoară la 610 nm [17], la 620 nm [18] sau după extracţie în alcool isoamilic, la 575 nm [19]. Legea Beer se verifică pînă la 1 p.p.m. Elementele interferente s-au eliminat prin procedee obişnuite : schimbători de ioni, adăugare în probele de referinţă sau distilarea fluorului cu $HClO_4$ [20].

Pe aceeaşi metodă se bazează şi autoanalizorul folosit de Chan şi Riley [21].

*Toriu-Xilenolorange.* Proba de apă se trece printr-o coloană cu răşină pentru eliminarea cationilor interferenţi, apoi se elimină $S^{2-}$, $Cl^-$, $SO^{2-}$ prin precipitare cu reactivi adecvaţi. Se potriveşte *p*H-ul soluţiei la valoarea 3, se adaugă reactivul şi se măsoară absorbanţa la 560 nm. Se pot determina 2—12 p.p.m.$F^-$ [22].

Asemănător procedează Popa şi alţii [23].

*Zircon-Xilenolorange.* Macejunas [24] compară chelaţii zirconului cu Xilenolorange, Metiltimol, Albastru de metilxilenol, Fluorexonul şi Fenolftalexonul ca reactivi analitici pentru determinarea fluorului din apă potabilă şi arată că rezultatele cele mai bune se obţin cu Xilenolorange. Aceeaşi metodă stă la baza colorimetrului automat [25]. Curba de calibrare este lineară între 0—2 $mgF^-/l$.

*Zircon-Eriocrom Cianină.* Metoda se aplică atît după separarea anionului $F^-$ prin distilare cu acid percloric [26] sau fără să fie necesară distilarea prealabilă [27].

*Zircon-Solocrom Cianină R.* Complexul este decolorat proporţional cu concentraţia anionului $F^-$ din apele de diferite provenienţe [28].

*Zircon-Pirocatecol violet.* Fluorul se distilă cu acid percloric, distilatul se acidulează cu HCl, se adaugă sare de zircon şi pirocatecol violet. Absorbanţa se examinează la 580 nm. [29].

*Zircon-SPADNS.* Complexul s-a folosit pentru determinarea anionului fluor din soluţii apoase [30].

*Beriliu-2-(p-sulfofenilazo)-1,8-dihidroxinaftalen-3,6-disulfonic.*

Anionul $F^-$ se separă din proba de apă cu ajutorul schimbătorului de anioni Dowex 2X-8 şi se eluează cu o soluţie acidă de beriliu. La eluat se adaugă sare de sodiu a acidului 2-(p-sulfofenilazo)-1,8-dihidroxinaftalen 3,6 disulfonic şi se măsoară absorbanţa la 570 nm [31]. Dacă în proba de apă este prezent Al(III, se adaugă $NH_4$-EDTA şi NaOH, înainte de trecerea probei pe coloana cu răşină.

La fel, în standard se adaugă $NH_4$-EDTA și NaOH.

*Toriu-dimetilfenoloange. Anionii* $SO_4^{2-}$ și $F^-$ au fost determinați consecutiv în probele de apă [32]. Sulfatul s-a precipitat ca $PbSO_4$, s-a redizolvat după filtrare și $Pb^{2+}$ s-a titrat cu EDTA, utilizînd dimetilfenolorange ca indicator. Filtratul s-a trecut pe o coloană cu rășină schimbătoare de ioni și $F^-$ s-a determinat colorimetric în eluat cu același indicator.

### 3.3.1.3. METODE ELECTROMETRICE

Anionul $F^-$ s-a separat, prin distilare sau cu rășini schimbătoare de ioni, de elementele care reacționează cu anodul de aluminiu. Apoi proba s-a trecut în celula electrolitică, formată dintr-un anod de aluminiu și un catod de aluminiu sau de platină. La soluție s-a adăugat $KNO_3$ 5% și glicerină 1%. Între electrozi s-a aplicat un voltaj de 1 000 v. Creșterea curentului a fost proporțională cu concentrația fluorului. Detecția limită este de $1 \times 10^{-5}$% pentru 1 g de probă. Sensibilitatea metodei depinde de : grosimea stratului de oxid pe electrozi, suprafața anodului, *p*H, concentrația electrolitului și temperatură [33].

*Electrozi selectivi.* Frant și Ross [34] utilizează un electrod activ pentru ionii de $F^-$ în vederea determinării acestora din apă. Cercetările s-au axat pe găsirea unor soluții tampon, care adăugate la probă, să poată elimina toate efectele variației de compoziție a probei de apă și pe cît posibil să se utilizeze o singură curbă de calibrare pentru întregul domeniu de conținut al fluorului din probele de apă. Metoda se bazează pe o diluare 1 : 1 a probei și standardelor cu o soluție care să îndeplinească trei funcții simultane :

a) tăria ionică totală se fixează cu 58 g NaCl/l ;

b) tamponarea soluțiilor se efectuează la *p*H = 5 pentru eliminarea interferenților hidroxizilor ;

c) citratul complexează Fe(III) și Al(III) și deplasează ionii $F^-$ pentru măsurare.

Alți autori [35] sînt de părere că citratul și EDTA au o aplicabilitate limitată și în consecință, pentru controlarea interferenților, ei recomandă un tampon ionic care conține CDTA. Rezultatele sînt precise la concentrații de $F^-$ mai mari de 0,02 mg/l [36].

La determinarea anionului $F^-$ cu ajutorul electrodului ion-selectiv interferența cationilor polivalenți se elimină prin extracție cu oxină în amestecul cloroform-Cellosolve, iar tăria ionică se ajustează cu tamponul TISAB [37], adică $(C_2H_5)_4N[I_2SCN]$ în 0,1 M $H_2SO_4$ ; 0,2 M $NH_4SCN$ ; $2 \cdot 10^{-4}$ M $(C_2H_5)_4NCl$ + x g-ion/l de $I^-$.

Electrodul cu membrană pe bază de fluorură de lantan se utilizează pentru determinarea fluorului din apele sărate [38, 39] și din apele minerale [40]. Tăria ionică 0,1 m a probei de apă și *p*H = 5,6 se menține prin adăugarea nitratului de amoniu 1 M. Temperatura poate varia de la 0–80°C, însă pentru aceeași serie de probe trebuie menținută constantă căci potențialul electrodului se schimbă cu 8 mV pentru o variație de 10°C. Interferența Fe(III) și Al(III) se elimină prin adăugare de citrat de Na și EDTA.

Datorită comodității, preciziei și vitezei analizei, metoda cu electrozi selectivi este preferată determinării colorimetrice [41].

Collins și Diggens [42] descriu un înregistrator automat cu electrod sensibil pentru fluor și prezintă detalii referitoare la aplicațiile acestuia în analiza apelor fluorurate.

*Polarografie.* Fără să fie necesară o separare prealabilă, cantități de fluor, situate între 0,05 și 20 p.p.m. se pot determina pe baza saltului potențialului de semiundă al U(v) — U(III) [43].

#### 3.3.1.4. ALTE METODE

Fluorul se separă din ape prin reacție cu trietilsilanol (un compus organic de siliciu, se extrage cu tetracloroetilenă și se determină gaz-cromatografic) sau prin spectrometrie de masă [44].

☆

Anionul fluor se mai poate determina în ape prin activare cu fotoni [45], prin activare cu neutroni [46] și prin metoda microdifuziei [47].

## BIBLIOGRAFIE


1. Ghimicescu, Gh. ; Mustață-Ghimicescu, C. ; Dumbravă, E. : Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Chim., 8, 231 (1963).
2. Zamanov, R. Kh. ; Rafikova, R. Sh. : Sb. Nauch. Tr. Samarkand. Med. Inst., 37, 298 (1967) ; CA., 70, 54212 p (1969).
3. Light, T. S. ; Mannion, R. F. ; Fletcher, K. S. : Talanta, 16, 1441 (1969).
4. Banerjee, G. ; Chowdhury, A. N. : Indian Minerals 6, 186 (1962) ; CA., 59, 4902 c (1963).
5. Zolotavin, V. L. ; Zazakova, V. M. : Gigiena i Sanit., 30, 62 (1965) ; CA., 63, 9660 c (1965).
6. Shapire, M. Ya. ; Kolesnikova, V. G. : Zh. Analit. Khim., 18, 507 (1963).
7. Kobayashi, S. : Bunseki Kagaku 10, 1004 (1961) ; CA., 59, 6127 e (1963).
8. Meyling, A. H. ; Meyling, J. : Analyst 88, 84 (1963).
9. Quentin, K. E. : Vom Wasser 29, 91 (1962) ; CA., 61, 444 a (1964).
10. Bhakuni, T. S., Sharma, N. N. : Environ. Health (India) 4, 6 (1962).
11. Riva, B. : Rend. Seminar. Fac. Sci. Univ. Cagliari, 36, 170 (1966) ; CA., 67, 93852 a (1967).
12. Mal'kov, E. M. ; Kosareva, V. G. : Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzemn. Vod., 1967, p. 59 ; CA., 69, 5116 b (1968).
13. Ruzika, J. A. ; Mrklas, L. : Vodni Hospodarstvi, 18, 162 (1968) ; CA., 69, 45941 y (1968).
14. Wierzbicki, T. ; Pawlita, W. : Chem. Anal. (Warsaw), 14, 1193 (1969) ; CA., 72, 93251 g (1970).
15. Jeffery, P. G. ; Williams, D. : Analyst 86, 590 (1961).
16. Zolotavin, V. L. ; Kazakova, V. M. : Zavodsk. Lab., 31, 297 (1965).
17. Murakami, T. ; Uesugi, K. : Bunseki Kagaku 14, 235 (1965) ; CA., 62, 15902 h (1965).
18. Kempf, T. : Z. Anal. Chem., 244, 113 (1969).

19. Hirano, S.; Fujinuma, H.; Kasai, T.: Bunseki Kagaku 15, 1339 (1966); CA., 67, 36297 z (1967).
20. Quentin, K. E.; Rosopulo, A.: Z. Anal. Chem., 241, 241 (1968).
21. Chan, K. M.; Riley, J. P.: Anal. Chim. Acta 35, 365 (1966).
22. Li, L.: Ko Hsuch Tung Pao, 1961, p. 45; CA., 58, 13608 g (1963).
23. Popa, I.; Voicu, A.; Borș, Gh.; Ioanid, N.: Farmacia 16, 335 (1968).
24. Macejunas, A.: J. Amer. Water Works Assoc., 61, 311 (1969).
25. Harwood, J. E.; Huyser, D. J.: Water Res., 2, 637 (1968).
26. Marczenko, Z.; Choluy-Lenarczyk, L.: Chem. Anal (Warsaw), 13, 405 (1968); CA., 69, 73733 a (1968).
27. Debiard, R.; Dupraz, M. L.: Chim. Anal. (Paris) 47, 657 (1965).
28. Cooke, J. R.; Dixon, E. J.; Sawer, R.: Proc. Soc. Water Treat. Exam., 14, 145 (1965).
29. Ruzicka, J.: Collection Czech. Chem. Commun. 30, 2717 (1965).
30. Salyamon, G. S.; Popelkovskaya, M. V.: Gig. Sanit., 1973, p. 65; CA., 78, 168141 f (1973).
31. Kelso, F. S.; Matthews, J. M.; Kramer, H. P.: Anal. Chem., 36, 577 (1964).
32. Li, L. H.; Huang, C. C.: Hua Hsuen Tung Pao 7, 434 (1964); CA., 62, 2618 c (1965).
33. Beyermann, K.: Z. Anal. Chem., 194, 1 (1963).
34. Frant, M. S.; Ross, J. W., Jr.: Anal. Chem., 40, 1169 (1968).
35. Harwood, J. E.: Water Res., 3, 273 (1969).
36. Warner, T. B.: U. S. Claringhouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD, No. 717595, avail. NTIS p. 16 (1970); CA., 75, 25556 d (1971).
37. Ke, P. J.; Regier, L. W.: Anal. Chim. Acta, 53, 23 (1971).
38. Warner, T. B.: Science, 165, 178 (1969).
39. Anfalt, T.; Jagner, D.: Anal. Chim. Acta, 53, 13 (1971).
40. Weiss, D.: Chem. Listy, 63, 1152 (1969); CA., 72, 8926 p (1970).
41. Crosby, N. T.; Dennis, A. L.; Stevens, J. G.: Analyst, 93, 643 (1968).
42. Collis, D. E.; Diggens, A. A.: Water Treat. Exam., 18, 192 (1969); CA., 72, 47245 k (1970).
43. Bond, A. M.; O'Donnell, T. A.: Anal. Chem., 40, 1045 (1968).
44. Bock, R.; Semmler, H. J.: Z. Anal. Chem., 230, 161 (1967).
45. Wilkniss, P.; Linnenboom, V. J.: Communaute Eur. Energ. At.-EURATOM, EUR-3896, 147 (1968).
46. Yabe, K.; Takahashi, Y.; Sato, T.: Radioisotopes, 22, 59 (1973); CA., 79, 45364 u (1973).
47. Hey, A. E.; Jenkins, S. H.: Water Res., 3, 901 (1969).

## 3.2. CLORUL

### 3.3.2.1. CLORUL DIN CLORURI

Pentru determinarea anionului $Cl^-$ din ape se utilizează cu bune rezultate atît metodele clasice cît și cele moderne.

#### 3.2.1.1. METODE VOLUMETRICE

*Titrarea directă cu $AgNO_3$.* Metoda aceasta, cunoscută sub denumirea de metoda Mohr, se aplică atunci cînd fosfații lipsesc în ape și constă în

titrarea clorurilor în mediu neutru cu o soluție deazotat de argint. Indicatorul utilizat este cromatul alcalin.

$$Cl^- + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NO_3^-$$

$$CrO_4^{2-} + 2\,AgNO_3 \rightarrow Ag_2CrO_4 + 2\,NO_3^-$$

100 ml din proba de apă filtrată se tratează într-un vas conic cu 2—3 picături de acid azotic, cîteva cristale de $CaCO_3$ și cîteva picături de cromat de potasiu 10%. Apoi se titrează cu o soluție de $AgNO_3$ N/10 pînă la apariția unei tente roșcate.

Dacă apa conține substanțe reducătoare ca sulfuri, sulfiți, sau substanțe organice se adaugă cu picătura o soluție de $KMnO_4$ N/10 pînă la tentă roz și apoi se decolorează cu apă oxigenată.

Punctul de echivalență la titrarea anionului $Cl^-$ cu $AgNO_3$ se determină și cu indicatorul N-metildifenil amină-4-acid sulfonic. Virajul culorii se schimbă de la albastru liliachiu la roz [1].

*Titrarea indirectă cu $AgNO_3$.* Metoda, utilizată pentru prima dată de Charpentier și Volhard, se aplică în prezența fosfaților și constă în precipitarea anionilor $Cl^-$ cu un exces de soluție titrată de azotat de argint. Apoi excesul de ioni de $Ag^+$ se titrează cu sulfocianură de potasiu sau amoniu, în prezența alaunului feric ca indicator.

$$Cl^- + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NO^-$$

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN$$

$$Fe^{3+} + 3\,SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$$

La 100 ml apă de analizat se adaugă în exces $AgNO_3$ N/10, cîțiva mililitri de $HNO_3$ (1 : 1), 5 ml eter etilic, 1 ml soluție de alaun feri-amoniacal 2% și se titrează cu $NH_4SCN$ N/10 pînă la apariția unei colorații roșcate, persistente timp de 1 minut.

*Titrarea cu azotat mercuric.* Clorurile se titrează cu azotat mercuric în mediu acid (pH = 2,3—2,8) și în prezența difenilcarbazonei, ca indicator, pînă la tentă albastră.

Valoarea 2,3—2,8 a *p*H-ului soluției se stabilește cu o soluție de $HNO_3$ 3 : 100 (în volume soluție) în prezența indicatorului Xylen-Cyanol FF, pînă la tentă albastru-verde.

În lipsa indicatorului Xylen-Cyanol FF, *p*H-ul soluției de titrare se stabilește astfel : la proba de 50 ml apă se adaugă 5—10 picături de indicator mixt (0,5 g difenilcarbazonă + 0,05 g albastru de bromfenol în 75 ml alcool 95%, se diluează pînă la 100 ml cu alcool) și se agită. Dacă în soluție apar porțiuni colorate în roșu sau albastru violet, se adaugă cu picătura soluție 3% (în volume soluție) de $HNO_3$ pînă ce culoarea se schimbă în galben și apoi încă 1 ml soluție de $HNO_3$. Dacă la adăugarea indicatorului apare o culoare galben-portocalie, se adaugă NaOH 10% pînă culoarea devine albastră-violet și apoi $HNO_3$ ca mai sus pînă la colorație galbenă.

După stabilirea *p*H-ului, proba se titrează cu soluție de $Hg(NO_3)_2$ 0,025 N pînă la culoarea albastră, indicatorul difenilcarbazonă fiind deja în soluție. Se recomandă să se efectueze și o probă martor.

În locul indicatorului singular — difenilcarbazona — se pot utiliza amestecuri de indicatori : difenilcarbazonă+verde malachit [2] și difenilcarbazonă+albastru de bromcrezol [3].

Un indicator sensibil pentru Hg(II) este și tetraetilbis (4-natrium-tetrazolilazo-5) acetat. La punctul de echivalență culoarea soluției se schimbă de la galben la roșu [4].

*Metoda iodometrică.* Se aplică pentru determinarea clorului liber, hipocloriților și cloraminei. La proba de apă se adaugă un vîrf de spatula de KI. Se vor produce reacțiile :

$$Cl_2 + 2\,KI \rightarrow I_2 + 2\,KCl$$

$$NaClO + 2\,KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + NaCl + K_2SO_4 + H_2O$$

$$2\,NH_2Cl + 4\,KI + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,I_2 + (NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 2\,KCl$$

Iodul pus în libertate se titrează cu tiosulfat în prezență de amidon.

### 3.3.2.1.2. **Metode colorimetrice și spectrofotometrice**

*Hg-difenilcarbazonă.* Principiul metodei constă în decolorarea complexului albastru-violet de către anionul $Cl^-$. Se pot determina 0,05—0,6 mg $Cl^-$/l în 10 ml probă de apă [5].

Într-o metodă asemănătoare, complexul Hg-difenilcarbazonă este stabilizat prin extracție în benzen [6]. Sensibilitatea metodei este destul de bună, dar interferă prea mulți ioni : $Br^-$, $I^-$, $SCN^-$, $S^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $Cu^{2+}$, $Ag^+$ și Fe(III).

Cercetările au dus la concluzia că metoda este foarte afectată de temperatură [7] și se recomandă ca după adăugarea reactivului organic proba să stea 1 oră în termostat la 24°C, iar după adăugarea nitratului mercuric și aducerea la un anumit volum a soluției, aceasta să mai stea 40 minute în termostat, la 24°C, înainte de examinarea extincției. Condițiile cele mai adecvate de reacție pentru determinarea $Cl^-$ în apa de înaltă puritate sînt : temperatură constantă, *p*H 2,8—3,2, adăugarea a 200 g Hg(11) și 2 mg difenilcarbazonă pentru 100 ml probă și examinarea extincției la 540 nm. [8].

*Fenil mercuridietilditiocarbamat.* În proba de apă de canal, mai întîi se formează clorura de fenilmercur. Aceasta se extrage cu cloroform și se adaugă dietilditiocarbamat de sodiu. Complexul fenilmercuridietilditiocarbamat care se formează se măsoară spectrofotometric în UV la 257—297 nm. În 250 ml probă se determină 0,04—0,32 p.p.m. de $Cl^-$ [9].

*Tiocianat de Hg.* La proba de apă se adaugă tiocianat de mercur și o sare de fier (III). Proporțional cu concentrația anionului $Cl^-$ se eliberează ioni $SCN^-$ care reacționează cu ionii Fe(III), dezvoltînd o colorație roșie care se fotometrează la 460 nm. Se pot determina 0,1—15 p.p.m. de $Cl^-$ [10]. Anionul $Cl^-$ din 250 ml apă de înaltă puritate se precipită într-un recipient de polietilenă cu nitrat de Pb și fosfat de sodiu. După separare prin centrifugare, supernatantul se elimină iar precipitatul se dizolvă în acid azotic+nitrat de fier (III). Se adaugă tiocianat de mercur și se măsoară absorbanța la 463 nm [11]. Sau ionii $SCN^-$ eliberați se extrag în nitrofenol cu ortofenantrolină feroasă și se măsoară extincția fazei organice la 516 nm [12]. Interferă : $Br^-$, $I^-$, $CN^-$, $S^{2-}$, $SCN^-$. Metoda a fost automatizată [13, 14, 15].

*Acid barbituric+piridină.* Anionul $Cl^-$ din apa de înaltă puritate se oxidează cu periodat de potasiu și $H_2SO_4$ concentrat la $Cl_2$. Cu un curent de hidrogen clorul liber este antrenat într-o celulă de absorbție, care conține cianură de potasiu, acid barbituric și piridină. $Cl_2$ reacționează cu KCN conducînd la halogenocianură, care colorează complexul cu piridină și acid barbituric. Se pot determina 2—100 μg $Cl^-$ [16]. Metoda se poate aplica și pentru $Cl_2$.

*Metodă luminiscentă.* Urme de $Cl^-$ din apă pot fi determinate pe baza anihilării fluorescenței unor coloranți. Lumina ultravioletă sensibilizează metoda [17].

*Metodă nefelometrică.* Proba de apă s-a tratat cu $AgNO_3$ sau $Pb(NO_3)_2$ iar precipitatul format cu ionii $Cl^-$ s-a stabilizat prin adăugare de acetonă. După păstrare la întuneric timp de 20 de minute și în atmosferă de bioxid de carbon s-a examinat absorbanța relativă pe un filtru verde. Temperatura influențează asupra preciziei metodei [18].

*Cromatografie pe coloană.* Un tub de aproximativ 2 mm în diametru se umple cu o cantitate cunoscută dintr-un amestec : $K_2CrO_4$+$AgNO_3$+Silicagel. Un volum de 2 ml din proba de analizat se injectează în coloană, timp de 5 minute, cu o seringă. Cantitatea de $Cl^-$ se determină prin măsurarea lungimii zonei decolorate din tub.

Se pot determina 5—40 p.p.m. $Cl^-$ cu o eroare de $\pm 10\%$ [19, 20].

### 3.3.2.1.3. **Metode electrometrice**

*Metode potențiometrice.* Clorinitatea apelor sărate se poate determina prin titrare potențiometrică cu o soluție de $AgNO_3$ N/10. Ca electrozi se utilizează vergele lustruite din Ag, iar celula este formată din : Ag/apă sărată diluată/ 0,1 M·$KNO_3$/0,1 M $AgNO_3$/Ag [21].

Fishman și Feist [22] au automatizat metoda potențiometrică de titrare a ionilor $Cl^-$ cu azotat de argint. Printr-o metodă automată, bazată pe același principiu se pot determina în totalitate ionii halogenați din proba de apă [23].

Concentrația clorurilor din ape se determină și prin titrare potențiometrică cu azotat mercuric [24, 25].

Două celule de concentrație pentru determinarea potențiometrică a $Cl^-$ în apele sărate sînt descrise și discutate de Koske [26]. Prima celulă este Ag/AgCl, NaCl(c'')/M/NaCl(c'), AgCl/Ag în care electrozii se imersează în soluții de NaCl de diferite concentrații și separate prin membrane de polietilenă. În a doua celulă, Ag/AgCl, NaCl(c)/$M^+$/NaCl/(c'')/M−/NaCl(c'), AgCl/Ag, soluțiile de electrolit se separă printr-o membrană schimbătoare de ioni.

Aleskovskii, Bardin și Bystritskii [27, 28] descriu o metodă potențiometrică a cărei sensibilitate este de 1 μg $Cl^-$/l.

Se utilizează electrozi de AgCl. Un electrod se imersează într-un electrolit fără $Cl^-$ și celălalt electrod se imersează în proba de apă. Apoi se măsoară f.e.m.

*Metode coulometrice.* Ionul $Cl^-$ din ape naturale se determină coulometric [29] sau microcoulometric [30]. În ultima metodă are loc precipi-

tarea clorului cu argintul produs la un anod de argint cu un curent de pulsare. Fiecare puls corespunde la o cantitate cunoscută de argint.

*Metode polarografice.* Anionii $Cl^-$, $Br^-$ și $I^-$ au fost determinați în ape oscilopolarografic [31, 32].

### 3.3.2.1.4. Alte metode

*Metoda fotometriei în flacără.* Pentru determinarea clorurilor în apă de răcire de la reactor, s-a schițat un flamefotometru care înregistrează concentrația $Cl^-$ prin măsurarea conținutului de sodiu [33].

*Metode radiochimice.* Anionul $Cl^-$ se precipită cu $^{110}AgNO_3$. După decantarea clorurii de argint se măsoară activitatea remanentă în soluție. Prin diferență se află cantitatea de ioni de $^{110}Ag$ legați în precipitat și indirect se calculează cantitatea de $Cl^-$ [34, 35, 36, 37].

### 3.3.2.2. CLORUL LIBER

### 3.3.2.2.1. Metode colorimetrice

*Ortotoluidina.* $Cl_2$ oxidează ortotoluidina la un compus de culoare galben orange. Condițiile de reacție sînt : $pH = 1{,}3$, temperatura 20°C, dezvoltarea culorii după 2—3 minute, absorbanța se măsoară la 435 nm, raportul de combinare $Cl_2$/ortotoluidină = 1/3.

Cloraminele reacționează numai în timp, însă interferența serioasă o produc oxidanții : hipocloriți, nitriți, Fe(III), Mn(IV) [38]. Pentru comparare se pot folosi o serie de etaloane preparate din : 0,155 g $K_2Cr_2O_7$ și 0,465 g $K_2CrO_4$ dizolvate în apă distilată, la care se adaugă 4,57 g $Na_2HPO_4$ anhidru sau 9,23 g $KH_2PO_4$ și diluare cu apă pînă la 1 litru. După cîteva zile se filtrează și coloratia obținută este egală cu aceea pe care o dă 1 mg $Cl_2$/l.

Utilizînd combinativ ortotoluidină-arsenit și efectuînd 4 operații de citire a absorbanței (sau de comparare cu etaloane) se poate face distincția între efectul de oxidare a clorului liber și a substanțelor oxidante interferente :

a) La proba de apă se adaugă ortotoluidină care reacționează imediat cu : $Cl_2$, HClO, substanțe interferente și arsenit care împiedică reacția cloraminelor. Se citește imediat absorbanța $x_1$ ;

b) La proba de apă se adaugă arsenit, care reduce $Cl_2$ și cloraminele, și ortotoluidină, care este oxidată de substanțele interferente. Se citește imediat absorbanța $x_2$ ;

$$x_1 - x_2 = \text{clorul liber imediat disponibil}$$

c) La proba de apă se adaugă ortotoluidină și se citește absorbanța $x_3$ după 15 minute (au reacționat $Cl_2$ total rezidual și substanțele oxidante interferente) ;

d) La proba de apă se adaugă arsenit și ortotoluidină și se citește absorbanța $x_4$ după 15 minute (au acționat substanțele oxidante interferente cu acțiune latentă) ;

$$\text{clorul total rezidual} = x_3 - x_4$$
$$\text{clorul din cloramine} = x_3 - x_4 - (x_1 - x_2)$$

*Difenil carbazona* a fost utilizată pentru determinarea $Cl_2$ în apă potabilă și în ape reziduale [39].

*Syringaldazina*, tamponată la *p*H 7, acționează ca agent cromofor pentru clorul liber [40].

În urma testării pe ape naturale și sintetice s-a ajuns la concluzia că syringaldazina prezintă specificitate absolută pentru determinarea clorului liber în comparație cu N,N-dietil-p-fenilendiamina [41].

*Metilorange*. Clorul liber din apele poluate decolorează o soluție de metil orange. Absorbanța se măsoară la 510 nm. [42].

În locul ortotoluidinii, unii cercetători preferă determinarea $Cl_2$ prin oxidarea reactivilor : p-aminodimetilanilină, N,N-dietil-p-fenilendiamina și cristal-violetul [44].

Reacțiile pe care le dă clorul liber cu acești reactivi sînt date și de $ClO_2$. Pentru a face o distincție se elimină influența clorului prin adăugare de acid oxalic sau acid malonic, înainte de adăugarea reactivului.

*KI — amidon*. Bossy [45] arată că se poate determina fotometric clorul liber prin oxidarea anionului $I^-$ la $I_2$ și măsurarea absorbanței în prezența amidonului. În acest sens a fost construit un aparat capabil să înregistreze automat cantitatea de $Cl_2$, aflată în 200 ml probă de apă, la care se adaugă cîte 2 ml soluție de Ki-amidon, din 10 în 10 minute.

### 3.3.2.2.2. Metode amperometrice

Dozarea amperometrică a clorului se poate efectua stabilind o diferență de potențial între un electrod de Pt (+) și un electrod de Cu (—). Pentru un conținut crescător în $Cl_2$ din probă are loc o depolarizare crescătoare a electrodului de Pt corespunzătoare cu variația curentului din celulă. Se lucrează în mediu tamponat slab acid. În cazul în care clorul liber se află în apă sub formă de cloramină, se adaugă iodură de potasiu și $I_2$ eliberat se determină amperometric. Titrarea se efectuează cu o soluție de fenilarsenonă, $C_6H_5 — As = O$, observînd minimul de curent corespunzător reducerii totale a clorului după etalonare.

Metoda ampermetrică se utilizează și pentru determinarea automată. Apa ieșită dintr-o instalație de tratare sau din diferite puncte ale rețelei de distribuție circulă constant prin celula electrolitică și prin înregistrarea grafică a curentului de depolarizare se controlează în mod continuu conținutul de clor liber.

### 3.3.2.3. ANIONII OXIGENAȚI AI CLORULUI

Babko, Terletskaya și Dubovenko [46] arată că apa oxigenată intensifică colorația produsă prin reacția dintre ionul $ClO^-$ cu luminolul. În acest scop intensitatea culorii se compară cu o serie de soluții etalon, preparată astfel : Se amestecă 1 ml soluție de luminol $5 \cdot 10^{-3}$ M în NaOH $10^{-2}$ M cu 1,5 ml $H_2O_2$ $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ M și cu 1 ml bicarbonat de sodiu 1 M. Se tamponează cu tampon carbonat pentru *p*H = 10,3. În ordine se adaugă 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 și 1 ml hipoclorit de sodiu $5 \cdot 10^{-5}$ M în 10 $cm^3$ soluție pentru fiecare probă.

*Indice de clor*. Se referă la cunoașterea cantității de clor, aflată sub formă de apă de Javel (hipoclorit de sodiu) susceptibilă de a fi consumată

la 15—20°C, de către un anumit volum de apă și într-un timp determinat. Adică indicele de clor corespunde substanțelor reducătoare din apă. Determinarea se efectuează astfel : La temperatură ordinară, 200 ml probă de apă se tratează cu 5 ml soluție titrată de hipoclorit (200 mg Cl activ/l) și după 30 minute se titrează iodometric excesul de clor.

*Anionul perclorat.*

Ionul $ClO_4^-$ formează cu albastru de metilen un complex în raportul 1 : 1, care se extrage din soluție acidă în 1,2-dicloretan și absorbanța se măsoară la 655 nm. O singură extracție este suficientă. Majoritatea interferențelor se elimină prin mascare cu Hg(II) sau prin agitare cu $H_2SO_4$. Reacția a fost utilizată pentru determinarea anionului perclorat din apa mărilor și oceanelor [47].

*Determinări complexe.*

Clorul liber, hipocloritul și cloritul se determină în aceeași sursă de apă [48, 49]. Mai întîi se determină direct cantitatea de clorit cu reactivul Acid chrome violet *K*, apoi se titrează iodometric-potențiometric cantitatea de $Cl_2$ la pH 7. Se reglează valoarea pH-ului de 2,5—3 și se titrează iodometric-potențiometric suma cantităților de $Cl_2$, $ClO_2^-$, $ClO^-$.

Metoda cromatografiei pe strat subțire dă posibilitatea identificării și separării ionilor : hipoclorit, clorit, clorat și perclorat [50]. Stratul subțire este alcătuit din silicagel G impregnat cu un amestec 2 : 1 de acetonă-formamidă și activat la 120°C.

Developantul este format din butanol-acetonă-$NH_3$-piridină (60 : 25 : 5 : 10). Spoturile se evidențiază cu bromcrezol purpură și se detectează în lumină ultravioletă. Valorile $R_f$ sînt 36, 38, 58 și 64, în ordinea ionilor amintiți mai sus.

## BIBLIOGRAFIE


1. Chernova, M. A.; Frumina, N. S.; Mityurina, K. V.: Agranovskaya, L.A., Zavod. Lab., 39, 390 (1973).
2. Panasyuk, V. J.; Yaroschevich, R. A.: Metody Issled. i Kontrolya Steklovolokn. Materialov Sb. 1963, p. 62; CA., 61, 413 c (1964).
3. Vlasova, Z. S.; Moldtsov, V. A.: Pochvovedenie, 1966, p. 71; CA., 65, 12850 c (1966).
4. Goryunova, N. N.; Chemova, M. A.; Frumina, N. S.: Zavod Lab., 39, 1041 (1973).
5. Zimmerman, M.; Stocmeier, L. v.: Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer 60, 203 (1960); CA., 60, 10385 h (1964).
6. Tomonari, A.: Nippon Kagaku Zasshi 82, 864 (1961); CA., 57, 11858 a (1962).
7. Bystritskii, A. I.; Aleskovskii, V. B.; Degtyarenko, A. P.: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol. 8, 555 (1965); CA., 64, 6301 h (1966).
8. Gromoglasov, A. A.; Subbotina, N. P.; Komarova, Z. I.: Teploenergetika 12, 91 (1965); CA., 62, 11530 b (1965).
9. Belcher, R.; Rodriguez-Vasquez, J. A.; Stephen, W. I.: Anal. Chim. Acta, 61, 223 (1972).
10. Tomonari, A.: Nippon Kagaku Zasshi 83, 693 (1962); CA., 57, 10529 a (1962).
11. Rodabaugh, R. D.; Upperman, G. T.: Anal. Chim. Acta, 60, 434 (1972).
12. Yamatomo, Y.; Kumamaru, T.; Tatehata, A.; Yamada, N.: Anal Chim. Acta, 50, 433 (1970).

13. O'Brien, J. ; Fiore, J. : Tech. Eau (Brussels), 244, 29 (1967) ; CA., 67, 67422 r (1967).
14. Dojlido, J. ; Bierwagen, H. : Chem. Anal (Warsaw), 14, 91 (1969) ; CA., 70, 90669 x (1969).
15. Kahn, L. : Automat. Anal. Chem., Tehnicon Symp., Srd, 1967, 1, 369 (1968).
16. Woelk, H. U. : U.S. At. Energy Comm. HMI-B7 (1959).
17. Karyakin, A. V. ; Babicheva, G. G. : Zh. Anal. Khim., 23, 789 (1968).
18. Palei, P. N. ; Udaltsova, N. I. : Zavodsk. Lab., 30, 151 (1964).
19. Kobayashi, Y. ; Takeno, H. : Bunseki Kagaku 13, 1208 (1964) ; CA., 62, 6257 h (1965).
20. Kobayashi, Y. ; Takeno, H. : Bull. Fac. Eng., Yokohama Nat. Univ., 20, 71 (1971) ; CA., 76, 49717 x (1972).
21. Dyrssen, D. ; Jagner, D. : Anal. Chim. Acta 35, 407 (1966).
22. Fishman, M. J. ; Feist, O. J., Jr. : U. S. Geol. Surv. Proc. Paper 700-C, C226-C228 (1970).
23. Jagner, D. ; Aren, K. : Anal. Chim. Acta, 52, 791 (1970).
24. Stepanov, A. V. ; Fridman, P. A. ; Ioff, T. V. : Inform. Sb. Tsent. Nauch.-Issled. Inst. Morsk. Flota, 1966, p. 85 ; CA., 69, 21818 n (1968).
25. Kovalenko, O. N. ; Bagdasarov, K. N. ; Evstifeev, M. M. : Konochkin, R. G., Elektrokhim. Opt. Metody Anal. Stochnykh Vod Elektrolit., 1967, p. 93 ; CA., 69, 21815 j (1968).
26. Koske, P. H. : Kiel Meeresforsch. 20, 138 (1964) ; CA., 62, 11529 h (1965).
27. Aleskovskii, V. B. ; Bardin, V. V. ; Bystritskii, A. L. : Zavodsk. Lab., 32 148 (1966).
28. Bystritskii, A. L. ; Bardin, V. V. ; Aleskovskii, V. B. : Vodopod. Vod. Rezhim. Khimkontr. Parosilovykh Ustanovkakh, 1972, p. 168 ; CA., 77, 24683 r (1972).
29. Jacobsen, E. ; Tandberg, G. : Anal. Chim. Acta, 64, 280 (1973).
30. Monteil, A. ; Dupont, J. J. : Trib. CEBEDEAU (Cent. Belge Etude Doc. Eau Air), 27, 27 (1974) ; CA., 80, 148981 t (1974).
31. Gladyshev, V. P. ; Kalvoda, R. : Zavodsk. Lab., 27, 1456 (1962).
32. Kalvoda, R. ; Gladyshev, V. P. : Collection Czech. Chem. Commun. 27, 2365 (1962) ; CA., 58, 2846 c (1963).
33. Maley, L. E. : Proc. Natl. Power Instr. Symp., 4th, 1961, p. 59 ; CA., 61, 15833 g (1964).
34. Rygaert, J. ; Beaudet, C. : Kerntechnik, 10, 92 (1968) ; CA., 69, 5111 w (1968).
35. Rygaert, J. ; Clauss, A. ; Beaudet, C. : AEC Accession No. 43063, Rept. No. EUR-2290 f, avail. Dep. mn. 1966, p. 16 ; CA., 66, 88565 j (1967).
36. Klehr, E. H. : Proc. Oklahoma Acad. Sci., 46, 112 (1966) ; CA., 67, 36294 w (1967).
37. Vilenskii, V. D. ; Koroleva, N. I. : Zh. Anal. Khim., 28, 2381 (1973).
38. Williams, H. A. : J. Assoc. Public Analysts 2, 34 (1964) ; CA., 63, 11167 h (1965).
39. Klein, T. : Waser, Luft Betr., 11, 345 (1967) ; CA., 68, 15995 f (1968).
40. Bauer, R. ; Rupe, C. O. : Anal. Chem., 43, 421 (1971).
41. Gutner, K. J. ; Cooper, W. J. ; Sorber, C. A. : J. Am. Water Works Assoc., 66, 38 (1974).
42. Solls, F. W., Jr. ; Larson, T. E. : J. Am. Water Works Assoc., 57, 1575 (1965).
43. Nicolson, N. J. : Analyst 90, 187 (1965).
44. Black, A. P. ; Whittle, G. P. : Amer. Water Works Assoc. 59, 607 (1967).
45. Bossy, M. : Tech. Sci. Munic., 57, 201 (1962) ; CA., 61, 4062 b (1964).
46. Babko, A. K. ; Terletskaya, A. V. ; Dubrovenko, L. I. : Ukr. Khim. Zh. 32, 728 (1966) ; CA., 65, 13405 b (1966).
47. Iwasaki, I. ; Utsumi, S. ; Kang, K. : Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 325 (1963) ; CA., 58, 13109 g (1963).

48. Adams, D. B.; Jackson, D. H.; Ogleby, J. W.: Proc. Soc. Water Treat. Exam., 15, 117, discussion 150 (1966).
49. Myhrstand, J. A.; Samdal, J. E.: J. Amer. Water Works Assoc., 61, 205 (1969).
50. Thielemann, H.: Mikrochim. Acta, 1971, p. 746.

## 3.3.3. BROMUL

În mod obișnuit anionul $Br^-$ se găsește în cantități mici în apă, astfel că el nu deranjează determinarea volumetrică a clorului.

### 3.3.3.1. METODE VOLUMETRICE

Se bazează pe oxidarea $Br^-$ la $Br_2$, acesta oxidează $I^-$ la $I_2$ și în final se titrează $I_2$ cu tiosulfat.

După separarea și determinarea volumetrică a iodului din ioduri, vezi determinarea iodului, soluția se concentrează prin evaporare pînă la un volum de 150 ml. Soluția se neutralizează și se transferă într-o pîlnie de separare. Se adaugă 3 ml de $H_2SO_4$ concentrat și se răcește în curentul de de cromat sau bicromat de potasiu 10%. După agitare și separarea fazelor apă de la robinet. Apoi se adaugă 20 ml sulfură de carbon și 5 ml soluție se decantează stratul de sulfură de carbon. În cazul unor conținuturi mari de anioni $Br^-$ extracția cu sulfură de carbon se poate repeta de 2—3 ori.

Extractele reunite de sulfură de carbon, care conțin $Br_2$ se spală de cîteva ori cu apă pînă cînd apa de spălare nu mai are caracter acid. Se adaugă 2 ml KI 5% și $I_2$ eliberat se titrează cu tiosulfat de sodiu N/10 în prezență de amidon. 1 ml $Na_2S_2O_3$ N/10 corespunde la 8 mg brom.

### 3.3.3.2. METODE COLORIMETRICE ȘI SPECTROFOTOMETRICE

Anionul $Br^-$ se oxidează la $Br_2$, iar acesta la anumite valori de *p*H bromurează nucleele benzenice ale unor reactivi conducînd la intensificări de colorații sau $Br_2$ prin acțiune oxidantă decolorează unii coloranți.

*Fuxina* sau clorhidratul de rozanilină, decolorată prin sulfonare, formează cu $Br_2$ un derivat violet, solubil în cloroform, care se fotometrează. Pentru efectuarea analizei sînt necesari următorii reactivi:

— fuxină, 10 ml soluție proaspătă 0,1% se amestecă cu 5 ml $H_2SO_4$ concentrat și se adaugă apă distilată pînă la completarea volumului de 100 ml. După o oră, reactivul este decolorat complet și poate fi utilizat;

— cloroform, spălat de trei ori cu apă distilată pentru eliminarea urmelor de alcool;

— soluție de cromat sau bicromat 10%;

— acizi, clorhidric și sulfuric, chimic puri;

— soluție etalon se obține prin dizolvarea a 1,487 g KBr într-un litru de apă distilată. Apoi 1 ml din această soluție se aduce cu apă distilată la 1 000 ml, obținîndu-se în final o soluție cu $T = 0{,}000001$, adică 1 μg brom/ml.

Curba de etalonare se trasează astfel:

În pîlnii de separare, numerotate de la 1 la 7, se introduc 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 și 0,50 ml soluție etalon cu concentrație de 1 μg

Br/ml şi respectiv 5 ; 4,95 ; 4,80 ; 4,70 ; 4,60 şi 4,50 ml de apă distilată. Se adaugă cîte 4 picături de HCl concentrat şi cîte 1 ml de $H_2SO_4$ concentrat. După răcire la robinet pînă la 15°C, în fiecare pîlnie se adaugă cîte 3 ml cloroform, cîte 8 picături soluţie de cromat sau bicromat şi cîte 2 ml soluţie de reactiv. Conţinutul pîlniilor se agită şi după separarea fazelor stratele cloroformice se spectrofotometrează la 470 nm şi se trasează curba de etalonare.

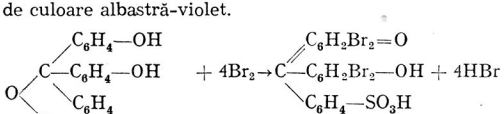
*Modul de lucru.* O parte alicată din soluţia rămasă la separarea iodului se concentrează prin evaporare pînă la 5 ml.

Se transferă într-o pîlnie de separare şi se amestecă cu 4 picături de HCl concentrat şi 1 ml de $H_2SO_4$ concentrat. Se răceşte în curent de apă pînă la 15°C, se adaugă 3 ml cloroform, 8 picături soluţie de cromat, 2 ml soluţie de fuxină şi se agită bine.

Datorită prezenţei bromului, stratul cloroformic se colorează în roşu. Se decantează, se examinează la 470 nm şi se raportează la curba de etalonare.

Moldaln şi Zyka [1], folosind o metodă asemănătoare pentru determinarea urmelor de $Br^-$ din apă, au constatat că legea Beer se verifică între 0,5—22 μg $Br^-$. În lucrarea respectivă se prezintă limitele de toleranţă pentru diferiţi ioni străini.

*Roşu de fenol* sau fenolsulfoftaleina este oxidată de către $Br_2$ la un produs de culoare albastră-violet.



Iniţial, anionul $Br^-$ se oxidează cu cloramină *T* pînă la $Br_2$, iar bromul elementar reacţionează cu fenolsulfoftaleina, la *p*H 4,5—5,5. Complexul purpuriu de tetrabromosulfonftaleină se spectrofotometrează la 590 nm. Metoda este cantitativă şi legea Beer se verifică între 20—200 μg $Br^-/l$. Procedeul a fost complet automatizat [2].

*Metil orange.* Bromurile din ape naturale se oxidează cu hipoclorit de sodiu, iar $Br_2$ eliberat decolorează reactivul. Se pot determina 0,02—8 mg $Br^-/l$ [3].

*Chromotrope 2B.* Anionul $Br^-$ se oxidează la $Br_2$ cu apă oxigenată în mediu de acid acetic şi la temperatura 40—50°C.

Bromul elementar oxidează o cantitate cunoscută de Chromotrope 2B, timp de 30 minute, la un produs incolor. Apoi reacţia este oprită prin tamponarea soluţiei la *p*H = 5. Absorbanţa culorii reziduale se măsoară la 511 nm. Culoarea este stabilă cîteva zile.

Pentru determinarea a 40 μg $Br^-$/ml, devierea standard este de 2 μg $Br^-$. Majoritatea elementelor prezente în apa naturală pot fi tolerate [4].

Într-o altă variantă anionul $Br^-$ se oxidează la $Br_2$ cu bromat de potasiu şi se măsoară timpul de decolorare a reactivului Chromotrope 2B de către $Br_2$. Se pot determina 0—20 mg $Br^-/l$ [5].

*Fluoresceina.* $Br_2$ transformă fluoresceina în eozină, de culoare roz, metoda putînd fi aplicată pentru determinarea $Br^-$ din ape.

*Reacția de oxidare.* Tamarchenko și Toropova [6] determină fotometric anionul $Br^-$ în apele naturale, folosind reacția de oxidare a $Br^-$ la $BrO_3^-$ și acțiunea decolorantă a $Br_2$ format în interacția dintre bromat și un exces de bromură în soluție acidă.

Sensibilitatea metodei este de $10^{-7}$ M de $Br^-$. Anionul $I^-$ nu interferă însă în absența acestuia ionii molibdat accelerează reacția.

*Reacția de inhibare.* Anionul $Br^-$ se poate determina spectrofotometric prin acțiunea inhibantă a reacției de clorurare a amoniacului [7]. După reținerea pe coloană cu schimbători de ioni a fierului și amoniului, probele se aduc la pH = 5,6 și se adaugă $NH_3$ și hipoclorit. Se lasă în repaus 3—5 minute și se adaugă $NaNO_3$, $CaI_2$ și amidon. Absorbanța se măsoară la 615 nm. În felul acesta se pot determina cantități de $Br^-$ între limitele 0,02—1,2 p.p.m.

Anionii $Br^-$ și $I^-$ se determină în apă prin titrare potențiometrică [8]. Iodul se determină direct cu un electrod selectiv de membrană. Bromul se separă de alți halogeni cu cloramină *T* și se măsoară cu un electrod indicator de Ag față de electrodul de calomel.

### 3.3.3.3. ALTE METODE

*Metode potențiometrice.* Diferența de potențial a electrodului indicator Ag/AgBr, între proba de apă și soluția de referință, este utilizată în scopul determinării concentrației anionului $Br^-$. Electrodul de referință este $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$. Se pot determina cantități foarte mici de $Br^-$ în ape (1 p.p.b.) [9].

*Metode polarografice.* Urme de $Br^-$ în prezența unor mari cantități de $Cl^-$ în apă se pot determina prin două tehnici polarografice. $Br^-$ se oxidează la bromat cu o soluție de hipoclorit obținut prin reducere pe un electrod picurător de Hg. Alternativ $Br^-$ se oxidează la $Br_2$ cu $KMnO_4$ se precipită ca $MnO_2$ și $Br_2$ se determină cu un electrod de platină [10].

*Fluorescență de raze X.* Dunton [11] determină cantitatea totală de brom din apele sărate utilizînd metoda fluorescenței de raze X. Aceasta constă în măsurarea directă a raportului intensității picului de fond al radiației $\alpha$-*K* a bromului. Precizia metodei nu este afectată de diferențele dintre greutățile specifice ale probelor de apă sărată. Concentrații de brom între 1—1 000 p.p.m. se pot determina într-un minut cu o exactitate comparabilă cu cea obținută prin metodele chimice uzuale.

Într-o metodă asemănătoare [12] problema matricei este rezolvată prin adăugarea în soluția standard a sărurilor care se găsesc în mod obișnuit în probele de apă.

*Spectrografie de raze X.* $Br^-$ se separă din proba de apă cu o rășină schimbătoare de ioni plasată pe un disc filtrant. Apoi se determină prin măsurare cu raze X. Limita de detecție este de 0,05 p.p.m. cu o eroare de 5% [13].

*Analiza prin activare.* Anionul $Br^-$ din proba de apă se reține pe o cantitate cunoscută de rășină schimbătoare de ioni Amberlite IR 100. O parte din rășină se iradiază, timp de un minut, într-un reactor nuclear, cu capacitatea maximă de 5 MW și cu un flux de $10^{14}$ neutroni pe $cm^2$ sec.

Sensibilitatea metodei este de $10^{-10}$ g $Br^-$ pentru un flux de $10^{12}$ neutroni pe $cm^2$ s [14].

Prin metoda activării anionul $Br^-$ s-a determinat în apa de rîuri [15] și în apele sărate [16].

## BIBLIOGRAFIE


1. Moldaln, B. ; Zyka, J. : Microchem. J., 13, 357 (1968).
2. Archimbaud, M. ; Bertrand, M. R. : Chim. Anal. (Paris), 52, 531 (1970).
3. Morgen, E. A. ; Vlasov, N. A. ; Mazko, T. N. : Gidrokhim. Mater., 57, 164 (1973) ; CA., 80, 52231 x (1974).
4. Elbeih, I. I. M. ; El-Sirafy, A. A. : Chemist-Analyst, 54, 8 (1965).
5. Babkin, M. P. : Zavod. Lab., 37, 524 (1971).
6. Tamarkenko, L. M. ; Toropova, V. F. : Zh. Anal. Khim., 23, 1028 (1968).
7. Zitomer, F. ; Lambert, J. L. : Anal. Chem., 35, 1731 (1963).
8. Szucs, Z. : Banyasz, Kohasz. Lapok, Banyasz., 106, K56 (1973) ; CA., 80, 148990 v (1974).
9. Bystritskii, A. L. ; Aleskovskii, V. B. ; Bardin, V. V. : Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol., 6, 31 (1963) ; CA., 59, 9323 (1963).
10. Berge, H. ; Bruegmann, L. : Beitr. Meeresk., 1971, p. 19 ; CA., 76, 158133 z (1972).
11. Dunton, P. J. : Appl. Spectrosc., 22, 99 (1968).
12. Cuttitta, F. ; Rose, H. J., Jr. : Appl. Spectrosc., 22, 321 (1968).
13. Radcliffe, D. : Anal. Lett., 3, 573 (1970) ; CA., 74, 91019 e (1971).
14. Leddicotte, G. W. : Navarrete Tejero, M., Rev. Soc. Quim. Mex., 12, 223 A (1968) ; CA., 70, 50370 m (1969).
15. Nagatsuka, S. ; Suzuki, H. ; Nakajima, K. ; Kobayashi, M. : Radioisotopes (Tokio), 16, 504 (1967).
16. Eckhoff, N. ; D. Hill, T. R. : Kimel, W. R., Trans. Kans. Acad. Sci., 71, 101 (1968).


### 3.3.4. IODUL

În apele naturale se află întotdeauna sub formă de iodură și în cantități foarte mici (cîteva miligrame/l). Cantități mai mari de ioduri se găsesc în apele din zăcămintele de petrol sau de azotați (Chile) și în apa mărilor. Iodul este un constituient normal al organismului localizat în cea mai mare parte în glanda tiroidă. Pentru o bună funcționare a acesteia glandele omului trebuie să ingereze zilnic aproximativ 3 micrograme $I^-$ pentru fiecare kilogram din greutatea corporală.

Deși creșterea gușei endemice poate să aibă și alte cauze (lipsa de vitamină A, un exces de săruri de calciu, poluarea apei potabile, predispoziție ereditară), totuși această maladie se manifestă preponderent în regiunile muntoase unde apa potabilă și alimentele lactate sînt lipsite sau conțin cantități prea mici de iod. Prin adăugarea de iodură de sodiu în sarea de bucătărie (în raportul de 1 : 10 000) gușa endemică se reduce spectacular, în special în cazul copiilor.

În cazuri frecvente, din cauza conținutului prea mic de iod în ape, pentru efectuarea analizei este necesară o concentrare prealabilă. În acest scop, unul sau mai mulți litri de apă, se alcalinizează cu carbonat de sodiu

și se evaporă într-o capsilă pînă la reducerea volumului inițial de cca. 30 de ori. Se filtrează, spălînd rezidiul cu apă distilată pînă la neutralizarea ultimelor porțiuni de filtrat. Filtratul se evaporă într-o capsulă de platină la sec, se adaugă 2—3 picături KOH 20% și se încălzește la roșu pentru eliminarea substanțelor organice. Rezidiul se reia cu 300 ml apă distilată caldă. Dacă soluția este incoloră, în aceasta se analizează iodul. În cazul în care soluția este colorată, se evaporă la sec, în prezență de $KNO_3$, se calcinează ușor rezidiul și apoi se reia cu apă caldă ca mai sus.

### 3.3.4.1. METODE VOLUMETRICE

O parte alicotă din soluția concentrată se transferă într-o pîlnie de separare și se tratează cu 20 ml sulfură de carbon, 20 de picături de acid sulfuric 1/4 și 2 picături de sulfat acid de nitrozil (5 ml de $HNO_3$ concentrat se încălzesc cu 1 g de $As_2O_3$ și amestecul gazos, $NO_2+NO$, se barbotează în 5 ml de $H_2SO_4$ conc.).

Conținutul pîlniei se agită și extractul se decantează într-o altă pîlnie de separare. Faza apoasă se tratează cu 10 ml sulfură de carbon, 2 picături de sulfat de nitrozil și după agitare extractul se decantează. Se efectuează încă două extracții cu cîte 10 ml sulfură de carbon și extractele reunite se spală prin agitare cu apă distilată pînă ce ultima apă de spălare nu mai are caracter acid. Fazele apoase se reunesc și servesc la determinarea bromului.

Soluția de sulfură de carbon se tratează cu 30—50 ml carbonat acid de sodiu 0,5% și iodul se titrează cu soluție de tiosulfat N/10 pînă la decolorare.

$mgI_2 = V \times 12{,}7$, în care $V$ este volumul de $Na_2S_2O_3$ N/10

Kobiak și Bondareva [1] au analizat $I^-$ din ape, în prezența unor mari cantități de $Cl^-$ și $Br^-$, prin titrare cu hipoclorit de calciu în mediu de acid sulfuric. Autorii arată că reacția decurge în două trepte :

a) $I^-$ se oxidează la $I_2$ ;

b) $I_2$ se oxidează la monoclorură de iod.

Indirect, iodul se poate determina în apă prin proprietatea ce o are anionul $I^-$ de a cataliza reacția de reducere a Ce(IV) de către As(III) [2]. La proba de apă se adaugă o anumită cantitate de soluție de As(III) și un exces de soluție de Ce(IV).

Proba se ține timp de 20 minute la 30°C, apoi se adaugă un exces de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și excesul se retitrează cu o soluție de Ce(IV) în prezență de difenilamină.

Gentisaldehida și derivații ei oximici sînt indicatori eficienți la titrarea halogenurilor totale din apă cu azotat de argint, la *p*H 5,5—6,5 [3].

### 3.3.4.2. METODE CATALITIC-SPECTROFOTOMETRICE

Majoritatea acestor metode se bazează pe acțiunea catalitică a anionului $I^-$ asupra sistemelor redox.

*Catalizarea reacției (Ce(IV) — As(III).* Viteza de reducere a sărurilor de Ce(IV) de culoare galbenă la sărurile de Ce(III) incolore, de către arsenit, este proporțională cu conținutul de iod din proba de apă.

În tuburi colorimetrice identice se pipetează între 0 şi 6 ml soluţie etalon de iod (0,01 mgI⁻/l) şi se adaugă apă distilată astfel încît în fiecare tub colorimetric să se găsească un volum total de 20 ml soluţie apoasă. Apoi se adaugă cîte 1 ml soluţie de NaCl 10%, cîte 2 ml soluţie de arsenit de sodiu N/10 (4,95 g $As_2O_3$ se dizolvă la cald în 50 ml NaOH 2 N şi după răcire se completează la 1 000 ml cu apă distilată) şi după omogenizarea conţinutului tuburilor prin agitare, acestea se plasează pentru cîteva minute într-un termostat, la 30°C. Se adaugă cîte 2 ml soluţie de sulfat ceric 0,04 N în acid sulfuric 3,6 N şi exact după 20 minute de conservare în termostat se examinează absorbanţa la 420 nm. Se trasează graficul de etalonare.

În aceleaşi condiţii se examinează conţinutul de iod din proba de apă, cu deosebirea că nu se mai adaugă soluţie etalon.

Absorbanţa se raportează la graficul de etalonare.

Metoda descrisă anterior a fost utilizată şi cu unele modificări :

După adăugarea de Ce(IV) şi As(III), proba de apă se încălzeşte timp de 20 de minute, la 40°C. Apoi se răceşte la 4°C, după 10 minute se adaugă acetat de brucină şi amestecul se încălzeşte la 100°C, timp de 15 minute. Culoarea orange care se dezvoltă se examinează la 430 nm [4, 5].

Rezultatele efectului catalitic al iodului asupra reducerii Ce(IV) de către arsenitul de sodiu pot fi înregistrate şi cu un spectrotitrator automat [6, 7, 8].

Reacţia de reducere catalitică poate fi stopată prin adăugarea unui exces de Fe(II) care reduce imediat Ce(IV), iar ionul Fe(III) rezultat se determină colorimetric cu $SCN^-$ [9]. În aceeaşi lucrare se arată că adăugarea de NaCl creşte efectul catalitic al anionului $I^-$ şi inhibă interferenţa argintului şi mercurului.

Mitchell [10] stopează reducerea Ce(IV) de către As(III) prin adăugare de $AgNO_3$.

Modificări asupra metodei de reducere a sulfatului ceric de către arsenitul de sodiu se întîlnesc şi în lucrările [11, 12, 13].

*Catalizarea reacţiei* $Fe(SCN)_3 - NaNO_2$. Viteza de decolorare a sulfocianurii ferice de către nitritul de sodiu este proporţională cu concentraţia $I^-$ din soluţie. Pe baza acestei reacţii s-au putut determina chiar 0,001 μgI⁻/ml în apele curgătoare, minerale sau oceanice [14, 15].

Decolorarea $Fe(SCN)_3$ poate avea loc în prezenţa $I^-$, fără să fie necesară adăugarea unui alt reducător, dar interferă ionii $IO_3^-$, $BrO_3^-$ etc. [16, 17, 18].

*Catalizarea reacţiei dintre Cloramină T -Acetat tetrabazic.* O probă alicotă de 10 ml de apă se tamponează la pH 4,8 şi se adaugă acetat tetrabazic. Apoi se adaugă cloramină *T*, se agită şi după 30 secunde se măsoară absorbanţa la 600 nm. Se pot determina 0,0025–0,02 μgI⁻/ml [19]. Produsul albastru rezultat în urma oxidării cu cloramină *T* poate fi determinat şi prin titrare cu $Na_2S_2O_3$ pînă la dispariţia culorii [20].

*Albastru bazic K.* Reacţionează cu $I^-$ din ape, în prezenţa ionilor $Br^-$ conducînd la o soluţie de culoare albastră care se fotometrează. Se pot determina 0,1—5 mgI⁻/l. Majoritatea substanţelor din apă nu interferă [21].

*Reacţii bazate pe oxidarea* $I^-$ *la* $I_2$. Anionul $I^-$ din ape este oxidat la $I_2$ de către cloramina *B*. Iodul liber oxidează reactivul tetrametildiaminodi-

fenilmetanul la un derivat chinolinic de culoare albastră. Absorbanța se măsoară la 584 nm și se compară cu standarde preparate din $CuSO_4$. $Cl^-$ și $Br^-$ pînă la 0,5 mg/l nu interferă [22]. Cantități de ordinul a 0,02 $\mu gI^-$/ml din ape se oxidează cu apă oxigenată la iod molecular, care reacționează cu o-tolidina conducînd la o colorație albastră fotometrabilă [23].

Anionul $I^-$ din ape se oxidează cu apă oxigenată la $I_2$ care se extrage în benzen. Apoi se complexează cu metilviolet și se măsoară absorbanța stratului organic. Sensibilitatea metodei este de 0,05 $mgI^-$/l [24]. Sau proba de apă se alcalinizează cu KOH 30%, se evaporă la sec și rezidiul se calcinează 30 minute la 450°C.

Rezidiul se reia cu soluție de KCl și se tratează cu $NaNO_2$ și metilviolet. Se adaugă $H_3PO_4$+toluen, se agită și complexul dintre $I_2$ și $Cl^-$ metilviolet, extras în faza organică se fotometrează [25]. În locul metilvioletului se pot utiliza și alți coloranți organici bazici așa cum este Verdele Brilliant [15].

Anionul $I^-$ se mai poate determina spectrofotometric la 295 nm după complexare cu nitron și extracție în dicloretan [26].

Dimitrov [27] distilă $I^-$ din ape cu o soluție puternic acidă de $K_2Cr_2O_7$. Apoi determină colorimetric iodul cu amidon.

În soluție slab alcalină, anionul $I^-$ este inițial oxidat la iodat cu $KMnO_4$. Starea de oxidare a manganului se descompune cu Fe(III) în mediu de fosfat fără să fie afectat iodatul. După acidulare, se adaugă KI și amidon. În reacția dintre iodat și iodură rezultă $I_2$ care cu amidonul dezvoltă coloratia albastră, fotometrabilă.

Se pot determina 0,1 $\mu g$ $I^-$ în prezența a 500 mg $Cl^-$ și a 5 mg $Br^-$ [28].

Matthews și Riley [29] coprecipită $I^-$ din apa mărilor cu AgCl prin adăugarea unei soluții de citrat de Ag. Anionul $I^-$ este apoi oxidat la $IO_3^-$ prin agitare ultrasonică. Se adaugă hipobromit și $I_2$ rezultat se determină prin titrare fotometrică sau spectrofotometric. $IO_3^-$ nu coprecipită cu AgCl, iar după filtrarea precipitatului se reduce cu sulfat de hidrazină și se determină separat.

### 3.3.4.3. ALTE METODE

*Metode electrometrice.* Anionul $I^-$ din ape se oxidează electrolitic la $IO_3^-$. Apoi $IO_3^-$ se reduce pînă la $I_2$ și se concentrează pe rășina Dowex 1. După eluare se titrează potențiometric cu sulfit de sodiu [30].

Un electrod de membrană din cauciuc, de tip Pungor, a fost utilizat pentru determinarea $I^-$ din ape minerale. Ca electrod de referință s-a folosit eletcrodul de calomel sau de Ag — AgCl.

Anionul $I^-$ s-a determinat direct prin măsurarea f.e.m. a celulei, în comparație cu o curbă de calibrare [31]. Menționăm că anionul $I^-$ din ape se poate determina și cu ajutorul electrozilor ion-selectivi.

În prezența unui exces de NaCl și utilizînd un electrod indicator de grafit, $I^-$ din ape s-a determinat prin titrare amperometrică cu $AgNO_3$ [32]. Amperometric anionul $I^-$ se poate titra cu $K_2Cr_2O_7$ [33] sau cu $K_3$ [Fe(CN)]. În ultima titrare se folosește un electrod de platină și iodul se determină în prezența clorului și bromului [34].

*Polarografic.* La proba de apă se adaugă $K_2CO_3$ pînă la reacţia bazică, se evaporă la sec şi se calcinează la 400°C pentru eliminarea materiei organice. Rezidiul se reia cu apă distilată, $I^-$ se oxidează cu HBrO şi excesul de oxidant se elimină prin adăugare de $Na_2S_2O_3$. Apoi $I^-$ se determină polarografic în soluţie de gelatină, folosind electrodul picător de Hg [35].

Concentraţii mici de $I^-$ ($5 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ M) în apele cu mineralizaţie totală pînă la 8 000 mg/l se determină prin măsurarea curentului de dizolvare a iodurii mercuroase cu ajutorul unui electrod staţionar saturat de sulfat mercuros. Nu deranjează cantităţi de 5 000 de ori mai mari de $Cl^-$ şi de 60 ori mai mari de $Br^-$ precum şi cantităţi mici de $SO_4^{2-}$ şi $CO_3^{2-}$, prezente normal în apa minerală. Determinarea se efectuează la *p*H mai mic de 6,5 [36].

Brainina şi Sapozhnikova [37] au determinat polarografic $I^-$ şi $I_2$ din apa mărilor cu o sensibilitate de $6 \cdot 10^{-9}$ g$I^-$/l.

*Metode radiometrice.* Proba de apă care conţine $I^-$ se agită cu o soluţie de benzen care conţine radioiod cu o activitate specifică cunoscută. Radioactivitatea se distribuie în ambele faze în proporţie directă cu masa $I_2$ sau $I^-$ în fazele individuale.

Prin măsurarea radioactivităţii fiecărei faze şi cunoscînd radioactivitatea iniţială a fazei benzenice se determină $I^-$ din proba de apă. Interferă agenţii de oxidare, reducere, precipitare sau complexare. Limita de detecţie : 2 $\mu$g$I^-$/l [38].

Wilkniss [39] utilizează analiza prin activare cu fotoni pentru determinarea $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$ şi $I^-$ într-o singură probă de apă.

*Metode spectrografice.* Belobragina şi Miller [40] au determinat spectrografic $I^-$, $Br^-$, $Cl^-$ în apele naturale. Detalii asupra metodei sînt prezentate în articolul bibliografic indicat.

*Articole critice.* Unii autori [41] sînt de părere că metodele cele mai precise şi suficient de sensibile sînt cele catalitice $SCN^-$ — NO şi cele colorimetrice cu Verde Brilliant.

Alţi autori [42] în urma recenzării a 38 de articole preferă oxidarea $I^-$ din ape la $I_2$ şi titrarea cu tiosulfat, în prezenţă de amidon.

## BIBLIOGRAFIE


1. Kobyak, G. G. ; Bondareva, E. G. : Uch Zap. Permsk. Gos. Univ. 25, 81 (1963) ; CA., 61, 1606 a (1964).
2. Soos, P. : Rev. Med. (Tg.-Mureş), 13, 145 (1967).
3. Desai, M. N. ; Desai, K. C. ; Gandhi, M. H. : J. Inst. Chem. Calcutta, 44, 81 (1972) ; CA., 78, 52072 e (1973).
4. Stolc, V. : Mikrochim. Ichnoanal. Acta 1963, p. 894 ; CA., 60, 4781 e (1964).
5. Stancheva, M. : Khim. Ind. (Sofia), 39, 112 (1967) ; CA., 68, 33048 d (1968).
6. Hadjiioanou, T. P. : Anal. Chim. Acta 30, 488 (1964).
7. Keller, H. E. ; Doenecke, D. ; Leppla, W. : Automat. Anal. Chem., Tehnicon Symp., 3rd, 1967, 2, 371 (1968).
8. Revel, J. : Cah. Oceanogr., 21, 273 (1969) ; CA., 71, 24655 j (1969).
9. Mano, M. L. : Rev. Port. Farm., 14, 7 (1964) ; CA., 61, 11323 c (1964).
10. Mitchell, C. G. : U. S. Geol. Surv., Water-Supply. Paper, 1822, 77 (1966).

11. Milicevich, V.; Knezevich, A.; Custovic, F.: Glasnik Drustva Hemicara Technol. Nr. Bosne Hercegovine 10, 63 (1961); CA., 61, 676 h (1964).
12. Miller, A. D.; Schneider, L. A.: Zh. Analit. Khim., 18, 371 (1963).
13. Bobek, S.; Kolczak, T.: Endokrynol. Polska, 15, 181 (1964); CA., 63, 4645 b (1965).
14. Yatsimirskii, K. B.; Budarin, L. I.; Blagoveschenskaya, N. A.; Smirnova, R. V.; Fedorova, A. P.; Yatsimirskii, V. K.: Zh. Anal. Khim. 18, 403 (1963).
15. Shveikina, R. V.: Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 41, 1212 (1968); CA., 69, 99251 s (1968).
16. Yonchara, N.: Bull. Chem. Soc. Japan 37, 1101 (1964); CA., 61, 13043 b (1964).
17. Babkin, M. P.: Lab. Delo, 1967, p. 429; CA., 67, 67459 h (1967).
18. Sheveikina, R. V.; Chernavina, M. S.: Zh. Prikl. Khim., 39, 2362 (1966); CA., 66, 13950 x (1967).
19. Jungreis, E.; Gedalia, I.: Mikrochim. Acta 1960, p. 145.
20. Ballczo, H.: Monatsh. Chem., 99, 2480 (1968); CA., 70, 53671 w (1969).
21. Podberezskaya, N. K.; Shilenko, E. A.: Zavodsk. Lab., 32, 918 (1966).
22. Ramanauskas, E.: Lietuvos TSR Aukstuyu Mokyklu Mokslo Darbai, Chem. ir Chem. Technol., 5, 9 (1964) (Russ.); CA., 61, 10450 b (1964).
23. Ghimicescu, C.; Stan, M.; Dragomir, B.: Talanta, 20, 246 (1973).
24. Tataev, O. A.; Bezhaev, M. S.: Sb. Nauch. Soobsheh., Dagestan. Univ., Kafedra Khim., 1967, p. 79; CA., 69, 21821 h (1968).
25. Shveikina, R. V.: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 10, 1288 (1967); CA., 69, 12851 r (1968).
26. Ganchev, N. P.; Atanasova, D.: Dokl. Bolg. Akad. Nauk., 25, 1669 (1972); CA., 78, 92134 h (1973).
27. Dimitrov, G.: Nauch. Tr. Vissh. Pedagog. Inst. Plovdiv. Mat., Fiz., Khim., Biol., 4, 141 (1966); CA., 67, 14747 v (1967).
28. Schnepfe, M. M.: Anal. Chim. Acta, 58, 83 (1972).
29. Matthews, A. D.; Riley, J. P.: Anal. Chim. Acta, 51, 295 (1970).
30. Atanasiu, I.; Lazăr, L. B.; Constantinescu, M.: Bull. Inst. Politeh. București 26, 43 (1964).
31. Havas, J.; Huber, M.; Szabo, I.; Pungor, E.: Hung. Sci. Instrum., 9, 1923 (1967); CA., 70, 22806 q (1969).
32. Barikov, V. G.; Songina, O. A.; Klimko, E. V.: Zavod. Lab., 35, 1312 (1969).
33. Milyaeva, N. M.: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol., 17, 513 (1974); CA., 81, 57903 y (1974).
34. Songina, O. A.; Zakharov, V. A.; Bekturova, G. B.; Lapukhova, I. P.: Zavod. Lab., 39, 920 (1973).
35. Yazhemskaya, V. Ya.; Shtukovskaya, L. A.; Saint.-Chim. Kontrol vObl. Okhrany Vodoemov, Mosk. Nauchn.-Issled. Inst. Gigieny 1964, p. 160 (Russ).; CA., 63, 6717 c (1965).
36. Khelashvili, K. V.: Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR, 65, 609 (1972); CA., 76, 144690 s (1972).
37. Brainina, Kh. Z: Sapozhnikova, E. Ya., Zh. Anal. Khim., 21, 1342 (1966).
38. Richter, H. G.: Anal. Chem., 38, 772 (1966).
39. Wilkniss, P. E.: Radiochim. Acta, 11, 138 (1969); CA., 71, 108762 e (1969).
40. Belobragina, M. V.; Miller, A. D.: Spektroskopiya Metody i Prinienenie Akad. Nauk SSSR, Sibirsk Otd. 1964, p. 83; CA., 61, 14359 h (1964).

41. Proskuryakova, G. F.; Shveikina, R. V.; Chernavina, M. C.: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Technol. 6, 729 (1963); CA., 60, 9017 d (1964).
42. Pavlova, G. A.; Shishkina, O. V.: Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk SSSR, 67, 165 (1964); CA., 61, 15834 a (1964).

## 3.4. DETERMINAREA SULFULUI ŞI ANIONILOR DERIVAŢI

În ape, sulful se poate afla ca : sulf liber, hidrogen sulfurat, sulfuri, tiosulfaţi, sulfiţi şi sulfaţi.

Datorită capacităţii elementului de a se oxida la lumină şi aer sau de a se reduce pe seama activităţii microorganismelor este indicat ca analiza să se facă imediat după recoltarea probei. În cazul în care acest lucru nu este posibil probele trebuiesc conservate în vase bine închise, ţinute la întuneric şi la frig.

*Sulful liber.* Apele care conţin sulf liber au aspect coloidal-lăptos. Proba de apă se agită cu tricloretilenă, în care sulful se dizolvă. După separarea fazelor, solventul organic se elimină prin evaporare şi sulful rămîne ca rezidiu. Se dizolvă în acetonă, se adaugă KOH în metanol şi cetosolul colorat în verde albastru se compară fotometric cu standarde.

### 3.4.1. ANIONUL $S^{2}$

În funcţie de *p*H-ul apelor există echilibrul între formele, hidrogen sulfurat, sulfură acidă şi sulfură neutră.

$$H_2S \rightleftarrows HS^- \rightleftarrows S^{2-}$$

Obişnuit anionul $S^{2-}$ se analizează în apele termominerale şi în apele poluate.

#### 3.4.1.1. METODE VOLUMETRICE

Metoda constă în evaluarea cantităţii de $I_2$ redusă de ionul sulfuric dintr-un anumit volum de apă. Astfel, la un volum cunoscut de soluţie de $I_2$ de concentraţie N/20 sau N/100 se adaugă o mică cantitate de HCl concentrat (0,02 ml soluţie de HCl pentru 100 ml soluţie de iod) şi cîteva picături de amidon. Apoi se titrează cu proba de apă pînă la decolorare. Se poate proceda şi invers : la un anumit volum din proba de apă se adaugă un exces de soluţie de iod şi apoi se retitrează excesul de $I_2$ cu tiosulfat de sodiu, în prezenţă de amidon.

Odată cu anionul $S^{2-}$ se titrează şi anionii sulfit şi tiosulfat, adică metoda iodometrică conduce la un rezultat global al acestor anioni.

Dacă proba de apă trebuie transportată în vederea efectuării analizei, pentru conservarea anionului $S^{2-}$ se adaugă soluţie de acetat de Zn (1,2).

$$S^{2-} + Zn(CH_3COO)_2 \rightarrow ZnS + 2\,CH_3COO^-$$

După separarea prin filtrare, la precipitatul de ZnS se adaugă un exces de soluție titrată de $I_2$ și acid sulfuric. Apoi excesul de $I_2$ se titrează cu tiosulfat, în prezența de amidon.

Soluțiile de sulfură de sodiu folosite în determinarea anionului $S^{2-}$ din ape se pot standardiza prin titrare cu $AgNO_3$ în prezența electrodului de $Ag_2S$. Eroarea între această titrare și titrarea iodometrică este de 3% (3).

Pentru a face distincție între $S^{2-}$ și anionii $SO_3^{2-}+S_2O_3^{2-}$ se efectuează două determinări iodometrice : una directă, cînd se titrează suma $S^{2-}+SO_3^{2-}+S_2O_3^{2-}$ și alta, asupra precipitatului de ZnS, cînd se titrează numai $S^{2-}$. Prin diferență rezultă : $SO_3^{2-}+S_2O_3^{2-}$.

Pentru analize de detaliu se pot cunoaște separat concentrațiile anionilor $SO_3^{2-}$ și $S_2O_3^{2-}$ dintr-o probă de apă. În acest scop, pe lîngă determinarea anterioară iodometrică a sumei $SO_3^{2-}+S_2O_3^{2-}$, aceeași sumă se mai analizează și prin altă metodă : se ia o probă separată din aceeași sursă de apă în care s-au determinat concentrațiile de $S^{2-}$ și $SO_4^{2-}$, se oxidează cu brom sau apă oxigenată amoniacală și se dozează sulful total sub formă de $SO_4^{2-}$, printr-o metodă cunoscută. Susträgînd suma $S^{2-}+SO_4^{2-}$ cunoscute inițial, prin diferență se află suma $SO_3^{2-}+S_2O_3^{2-}$. Cantitatea globală de sulfit și tiosulfat determinată pe două căi diferite este suficientă pentru a alcătui un sistem de două ecuații cu două necunoscute. De exemplu, $Na_2S_2O_3+Na_2SO_3$ s-a titrat cu 6,33 ml soluție de $I_2$ n/10, pe de altă parte, după oxidare cu apă de brom, pentru aceeași sumă s-au găsit pe cale gravimetrică 0,0700 g. Notînd cu $x$ cantitatea de $Na_2SO_3$ și cu $y$ cantitatea de $Na_2S_2O_3$ în miligrame se alcătuiește sistemul :

$$x+y=0{,}0700$$

$$\frac{1000x}{6{,}3}+\frac{1000y}{15{,}8}=6{,}33$$

și care prin rezolvare conduce la 20 mg $Na_2SO_3$ și 50 mg $Na_2S_2O_3$.

Dacă este necesară determinarea hidrogenului sulfurat liber, acesta va fi deplasat din proba de apă prin barbotare cu hidrogen pur și prins într-o soluție de acetat de Zn, după care urmează filtrarea și titrarea iodometrică. Totuși rezultatele nu sînt prea exacte căci eliminînd $H_2S$ din proba de apă, chiar în timpul barbotării, vor avea loc reacțiile de echilibru :

$$NaHS+H_2O\rightleftarrows H_2S+NaOH$$

$$Na_2S+2\,H_2O\rightleftarrows H_2S+2\,NaOH$$

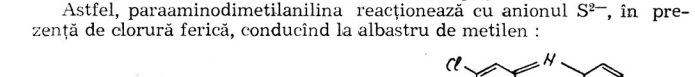
*Titrarea cu acid o-hydroxymercuribenzoic.* Hidrogenul sulfurat se extrage din probele de apă alcaline ca sulfură de trietilplumb în hexanol. Pentru concentrații în $H_2S$ mai mari de 2 μg/l se utilizează titrarea cu acid o-hydroxymercuribenzoic, în prezența indicatorilor ditizonă sau diclorfluoresceină, pînă la colorație roșie. Concentrații de $H_2S$ mai mari de 0,01 μg/l se titrează fluorometric cu tetramercurat de fluoresceină [4].

*Titrare cu EDTA.* La proba de apă se adaugă o soluție titrată de $Cu(NO_3)_2$. După separarea precipitatului de CuS, se determină excesul de Cu(II) din filtrat prin titrare cu EDTA în prezență de murexid. Rezultatele sînt bune [5].

### 3.4.1.2. METODE COLORIMETRICE

Pentru determinarea anionului $S^{2-}$ total din ape se utilizează reacţia de sulfurare a unor diamine care conduce la compuşi colorați.

Astfel, paraaminodimetilanilina reacţionează cu anionul $S^{2-}$, în prezenţă de clorură ferică, conducînd la albastru de metilen :



Absorbanţa soluţiei se măsoară la 670 nm şi se raportează la un grafic de etalonare. Determinarea se poate efectua şi prin comparare vizuală cu o serie de soluţii standard. Interferă Cu(II) şi $S_2O_3^{2-}$. Sensibilitatea metodei este de 0,05 $\mu gH_2S/25$ ml soluţie.

Iniţial, hidrogenul sulfurat se eliberează din proba acidulată cu HCl şi încălzită la 50—60°C. Apoi se antrenează cu $N_2$ şi se determină prin metoda amintită [6].

Cantităţi mai mari de 0,1 p.p.b. de $H_2S$ în apă se separă şi se concentrează cu ajutorul răşinii anionice Amberlite IRA-400 (forma $OH^-$) şi se eluează cu hidroxid de sodiu 4 M. Apoi eluatul se tratează cu $H_2SO_4$ 4 N, se adaugă $FeCl_3$ şi N, N-dimetil-p-fenilendiamină şi se măsoară absorbanţa la 670 nm [7].

Metoda care foloseşte sinteza albastrului de metilen a fost automatizată [8, 9]. Rezultate bune s-au obţinut utilizînd p-fenilendiamina [10, 11], p-aminodimetilanilină-oxalat [12] sau chiar amestec de diamine [13].

*Efect catalitic.* Determinarea se bazează pe efectul catalitic al anionului $S^{2-}$ asupra reacţiei de reducere a $I_2$ de către azida de sodiu. Reacţia decurge în soluţie tamponată cu acetat la *p*H 4,6 şi modificarea concentraţiei de $I_2$ se determină colorimetric. Pentru 0,02—0,15 $mgS^{2-}/l$ eroarea relativă este sub 10%.

Interferează $S_2O_3^{2-}$, Fe(II), Fe(III) şi Mn(II) [14].

*Nitroprusiatul de sodiu.* Hidrogenul sulfurat se antrenează din proba de apă prin barbotare cu un gaz inert şi se prinde într-o soluţie tampon cu $pH = 12$. Apoi se adaugă reactivul şi se măsoară culoarea violetă a soluţiei. Determinările se pot efectua şi în mod continuu cu Auto-Analizonul [15, 16].

*Cristal violet+tetraiodomercuriat (II).* Amestecul de reactivi preparat în mod special [17] se aşează într-o coloană de sticlă. Proba de apă se trece prin coloană şi se măsoară absorbanţa eluatului la 590 nm. Legea Beer se verifică între 0—6 p.p.m. $S^{2-}$. Interferă : cianurile, oxidanţii puternici şi reducătorii.

*$Pb(NO_3)_2$.* Proba de apă se acidulează cu HCl şi $H_2S$ eliberat trece printr-un tub de sticlă cu silicagel impregnat cu $Pb(NO_3)_2$. Lungimea coloanei colorate este proporţională cu concentraţia $S^{2-}$ din proba de apă [18].

*$Pb(CH_3COO)_2$.* Hidrogenul sulfurat deplasat din proba de apă prin barbotare cu un gaz inert se precipită ca sulfură pe o hîrtie cu acetat de plumb. Intensitatea culorii hîrtiei se compară cu standarde [19].

*Alte metode de determinare.*

Anionul $S^{2-}$ din ape se mai determină prin fluorescență de raze X [20], potențiometric cu electrozi selectivi pe bază de sulfură de argint [21, 22, 23] prin metoda polarografică cu undă patrată [24] și prin metoda activării cu neutroni [25, 26].

## 3.4.2. ANIONUL $SO_4^{2-}$

### 3.4.2.1. METODE GRAVIMETRICE

În prezență de HCl, ionii $SO_4^{2-}$ se precipită cu o soluție de $BaCl_2$ și după filtrare, precipitatul de $BaSO_4$ se calcinează și se cîntărește.

La 100 ml probă de apă se adaugă 5 ml HCl 10%, se adaugă la fierbere și se precipită cu 20 ml $BaCl_2$ 10%. Se fierbe încă 5—10 minute și apoi se lasă pentru depunerea precipitatului, timp de cel puțin 5 ore. Se filtrează pe un filtru cu bandă albastră și se spală cu apă fierbinte pînă cînd ultimele porțiuni de filtrat nu mai dau reacție pozitivă pentru $Cl^-$ (reacție cu $AgNO_3$).

Precipitatul împreună cu hîrtia de filtru se usucă și se calcinează într-un creuzet de porțelan pînă la greutate constantă. Pentru analize mai precise calcinarea precipitatului se efectuează într-un creuzet de platină. După arderea hîrtiei de filtru, se adaugă peste rezidiu cîteva picături $HNO_3$ concentrat pentru oxidarea eventualei sulfuri de Ba la sulfat de bariu, se evaporă și se calcinează pînă la greutatea constantă. Se adaugă 1—2 picături de $H_2SO_4$ și 1—2 ml de HF pentru eliminarea silicei și apoi se evaporă și se calcinează pînă la masă constantă.

Cantități mari de fier deranjează determinarea gravimetrică a ionului de $SO_4^{2-}$ și de aceea precipitarea se efectuează în prezență de EDTA [27].

De asemenea, metalele interferente pot fi reținute pe o rășină schimbătoare de ioni, anterior efectuării precipitării cu $BaCl_2$ [28].

*Determinarea turbidimetrică.* Ionul $SO_4^{2-}$ se precipită cu $BaCl_2$ într-un mediu care conține 50% glicerină, 10% glucoză, 2,5% HCl și 37,5% probă de apă. Absorbanța se măsoară la 450 nm și se compară cu un grafic de etalonare, trasat între 0—160 p.p.m. de $SO_4^{2-}$ [29].

Precipitatul de $BaSO_4$ poate fi menținut în suspensie și cu etanoletilenglicol [30] sau numai cu amidon [31].

Dacă se utilizează ca reactiv turbidimetric o soluție apoasă de clorhidrat de 2-aminoperimidină pentru determinarea a 0,1—5 p.p.m. $SO_4^{2-}$ în probele de apă, nu sînt necesari stabilizatori coloidali [32].

*Determinare nefelometrică.* La 100 ml probă de apă se adaugă 5 ml dintr-o soluție stabilizatoare (30 ml HCl pur, 100 ml alcool 96%, 75 g NaCl, 300 ml apă distilată și 50 ml glicerină). Se omogenizează prin agitare. Se adaugă 2 g $BaCl_2$ cristalizată, se agită un minut, se introduce imediat în celula unui spectrofotometru și din 30 în 30 de secunde se citește absorbanța la 420 nm. Maximul de absorbție se atinge după 2 minute, iar ultima citire se efectuează după 4 minute de la începerea examinării. Rezultatele se compară cu o curbă de etalonare preparată din 0—40 mg $SO_4^{2-}$ /l.

Sensibilitatea : 1 mg/l, precizia 5—10%.

Kovaltsov și Konovalov [33] au efectuat o recenzare asupra metodelor chimice și fizico-chimice de determinare a ionului $SO_4^{2-}$ din apă, în scopul de a găsi metode convenabile pentru automatizare și au ajuns la concluzia că metodele turbidimetrice și nefelometrice se pretează automatizării.

### 3.4.2.2. METODE VOLUMETRICE

Pentru determinarea volumetrică a ionului $SO_4^{2-}$ din ape se utilizează metode axate pe următoarele principii :

a) precipitare cu cationi Ba(II) sau Pb(II) și retitrarea excesului cu EDTA ;

b) trecerea probei de apă prin rășini schimbătoare de ioni și $H_2SO_4$ eliberat se titrează cu NaOH ;

c) titrare directă cu $Ba^{2+}$ sau $Pb^{2+}$, a ionului $SO_4^{2-}$, în prezența unor indicatori specifici cationilor respectivi.

#### 3.4.2.2.1. Titrarea indirectă cu săruri de bariu

*Titrarea complexometrică*, 100 ml probă de apă se neutralizează cu $HNO_3$ și se fierb pentru eliminarea bioxidului de carbon. La soluția fierbinte se adaugă 10 ml $BaCl_2$ (2,443 g $BaCl_2$ se dizolvă în 1 000 ml apă distilată) și se lasă să se răcească.

Se completează volumul soluției cu apă distilată și se lasă în repaus pentru sedimentarea precipitatului $BaSO_4$. Se pipetează 50 ml din soluția limpede într-un vas conic, se adaugă 1 ml soluție tampon cu pH =10 (67,5 g $NH_4Cl$ + 570 ml $NH_4OH$ concentrat și apă pînă la 1 litru), un vîrf de spatulă de indicator negru Erio *T* și se titrează cu o soluție de complexon III (1 ml complexon III corespunde la 0,96 mg $SO_4^{2-}$) pînă la virarea indicatorului la coloratia albastru clar. Într-o probă de apă separată de același volum se determină suma $Ca^{2+}+Mg^{2+}$, prin titrare cu complexon III în aceleași condiții, fără să se adauge $BaCl_2$. Diferența dintre cele două titrări, arată tocmai volumul soluției de complexon consumat la titrarea excesului de ioni de $Ba^{2+}$.

Pentru determinarea ionului $SO_4^{2-}$ în ape și îngrășăminte chimice [34] se determină inițial Ca cu complexon III, folosind purpurat de amoniu ca indicator. Indicatorul se descompune cu HCl și se determină $Mg^{2+}$ cu EDTA în prezență de negru Erio *T*. Și acest indicator se descompune prin acidularea probei, se adaugă un exces cunoscut de $BaCl_2$ pentru a precipita $SO_4^{2-}$ și ionii $Ba^{2+}$ nelegați se titrează cu EDTA în prezență de negru Erio *T*.

Excesul de ioni de $Ba^{2+}$ nelegați în $BaSO_4$ se pot titra cu *EDTA* și în prezența altor indicatori ca : fluorexonul [35, 36] chrome Dark Blue [37].

Calciul și magneziul din proba de apă se complexează cu cianură și trietanol anină și excesul de ioni de $Ba^{2+}$ se titrează cu EDTA [38].

Elementele interferente se pot elimina și în modul următor : $HCO^-_3$ prin acidulare, $PO_4^{3-}$ prin precipitare cu $Ag^+$, metalele grele se maschiază cu cianură, $Al^{3+}$ se maschiază cu trietanolamină, Ca și Mg se titrează cu *EDTA* în proba de apă separată.

La probă se adaugă $BaCl_2$ și excesul se titrează cu *EDTA* în prezență de negru Erio *T* [39]. Pentru determinarea $SO_4^{2-}$ în prezența unor cantități

mari de $Mg^{2+}$, proba de apă se trece inițial prin rășina KPS-200 [40]. La filtrat se adaugă o cantitate cunoscută de $BaCl_2$. După filtrarea precipitatului de $BaSO_4$, în filtrat se titrează excesul de $Ba^{2+}$ cu *EDTA*, în prezența indicatorului Calceină. Ionii $Cl^-$, $PO_4^{3-}$ și $CO_3^{2-}$ din apă se precipită cu azotat de Ag în prezența indicatorului $K_2CrO_4$. După separarea excesului de indicator prin reducere și precipitare, la soluție se adaugă acetat de plumb. La precipitatul de $PbSO_4$ se adaugă *EDTA*, $NH_4OH$ și tampon $NH_4OH$ — $NH_4Cl$. Excesul de *EDTA* se titrează cu $ZnCl_2$ în prezență de negru Erio *T* [41].

### 3.4.2.2.2. Titrare directă cu $BaCl_2$

*Indicator Alizarină S.* Într-un pahar se introduc 200 ml probă de apă și 50 grame de rășină Dowex 50. După aproximativ o oră se filtrează și 50 ml de filtrat se tratează cu 40 ml alcool 96%, 1,5 ml suspensie de sulfat de bariu, 1 ml soluție tampon cu $pH = 2$ (la 94,5 g acid monocloracetic se adaugă NaOH 1 N pînă la $pH = 2$) și 2—3 picături indicator (0,2 g la 100 ml apă). Se titrează cu soluție de $BaCl_2$ N/100, agitînd energic pînă la viraj roz. Pentru sesizarea mai ușoară a virajului se va face o probă martor de culoare cu apă distilată.

Dacă $n$ este numărul de mililitri de $BaCl_2$ utilizați pentru titrarea a 50 ml soluție filtrată :

$$\text{mg } SO_4^{2-}/l = n \times 0{,}48 \times 20$$

5—10 μg $SO_4^{2-}$/ml se pot determina cu o precizie de 0,1% [42].

În aceeași metodă de titrare directă, interferențele se pot elimina și prin adăugarea de NaF, clorhidrat de hidroxilamină, trietanolamină și acid acetic [43].

*Indicator Thorin.* Proba de apă se trece pe o coloană cu rășini schimbătoare de cationi pentru eliminarea interferențelor.

Apoi ionul $SO_4^{2-}$ se titrează cu o soluție de $BaCl_2$ în prezență de Thoriu. Interferența anionului $Cl^-$ se elimină prin standardizarea soluției titrante ($BaCl_2$) față de o cantitate cunoscută de $H_2SO_4$, la care s-a adăugat o cantitate de $Cl^-$ de concentrație aproximativ egală cu aceea care se găsește în proba analizată [44].

Același indicator a fost folosit și la determinarea sulfaților cu perclorat de bariu, în isopropanol 80%, din apa de alimentare a boilerelor [45].

*Indicator Arsenazo III.* Anionul $SO_4^{2-}$ se determină dintr-o probă de apă pură prin concentrarea pe o rășină anionică.

După eluare cu $(NH_4)_2CO_3$ se titrează cu $BaCl_2$ în prezență de Arsenazo III [46].

*Indicator Carboxiarsenazo.* Probe de apă naturală, care conțin între 5—500 mg $SO_4^{2-}$/l, se titrează cu o soluție de $Ba(NO_3)_2$ N/100, în prezență de Carboxiarsenazo, pînă la virarea culorii soluției de la carmin la albastru [47].

Într-o altă lucrare se arată că metoda de determinare a sulfaților din apele naturale, prin titrare cu $Ba(NO_3)_2$, în prezența indicatorilor : carboxiarsenazo (la *p*H 5,6) și Nitrochromeazo (la *p*H 2), conduce la rezultate comparabile cu cele obținute pe cale gravimetrică [48]. Interferențele se elimină prin trecere prealabilă pe o rășină KU-2 [49].

*Indicator Acid ortoanilic.* Proba de apă se aduce la pH 4,9 și se trece printr-o rășină schimbătoare de cationi KU-2.

Eluatul se aduce la pH = 4, se adaugă indicatorul și etanol sau acetonă. Apoi se titrează cu $BaCl_2$ pînă la viraj de la roșu-violet la galben-verzui. Metoda a fost utilizată pentru determinarea sulfaților din apa de precipitație [50].

*Indicator $KMnO_4$.* La proba de apă se adaugă acetonă și indicator. Apoi ionul $SO_4^{2-}$ se titrează cu o soluție de $BaCl_2$ [51].

*Indicator Albastru Variamin.* Sulfații din probele de apă potabilă se precipită cu un exces cunoscut de săruri de $Ba^{2+}$, $Pb^{2+}$ sau $Sr^{2+}$ și excesul de cation bivalent se titrează cu $Ag_2SO_4$ sau $Na_2SO_4$ în prezența indicatorului Albastru Variamin [52].

*Alți indicatori.* După eliminarea interferențelor prin trecerea probei de apă pe rășini schimbătoare de ioni, la filtrat se adaugă un amestec de indicatori : Tetrahidroxichinonă disodică (THQ), Xylen Cyanol FF, Indigo carmin și Albastru de metilen. Apoi se titrează cu o soluție de $BaCl_2$ pînă la virajul de la verde-oliv la gri-violet [53].

### 3.4.2.2.3. Titrarea cu săruri de plumb

*Indicatori : difenilcarbazona și ditizona.* După trecerea probei de apă pe o coloană cu cationit, ionul $SO_4^{2-}$ se titrează cu o soluție de $Pb(NO_3)_2$, în prezența difenilcarbazonei sau ditizonei [54]. Rezultate bune se obțin dacă indicatorul este proaspăt și dacă titrarea se efectuează la pH = = 4,5—6 [55].

Cînd se utilizează ca indicator ditizona solidă se pot determina 5—400 mg $SO_4^{2-}$/l cu o precizie de 2—3% [56].

### 3.4.2.2.4. Alte titrări

*Titrarea cu hidroxid de sodiu sau alte baze.* Sulfații din probele de apă se precipită cu clorhidrat de benzidină. După separare și dizolvare, ionii $SO_4^{2-}$ se titrează cu NaOH [57, 58].

Tolnay și Rapp-Sik [59] procedează astfel : o parte din proba neutră de apă se trece printr-o rășină schimbătoare de cationi și eluatul se titrează cu NaOH. Prin această titrare rezultă cantitatea totală de cationi din probă. O a doua parte din probă se amestecă cu o cantitate cunoscută de $BaCl_2$ neutralizată și se filtrează. Filtratul se trece pe o coloană schimbătoare de ioni și se titrează. Diferența dintre cele două titrări arată cantitatea de $Ba^{2+}$ în exces și din $Ba^{2+}$ legat în $BaSO_4$ se calculează concentrația ionilor sulfat.

Într-un alt procedeu [60] proba de apă se trece printr-o coloană cu Amberlite IR-120 și eluatul se titrează NaOH.

Miliechivalenții de $Cl^-$ și $NO_3^-$ (analizați în prealabil) se scad din aciditatea totală titrată și diferența înmulțită cu 48 conduce la cantitatea de $SO_4^{2-}$ în mg/l. În loc de Amberlite poate fi utilizat și Permutit în forma acidă [61].

După oxidarea sulfitului la sulfat cu apă oxigenată proba se trece printr-o rășină puternic schimbătoare de cationi [62].

Acidul efluent se titrează cu o soluție standard de $Na_2CO_3$, la *p*H 4,5. Ionii $Cl^-$, $PO_4^{3-}$ și $SO_3^{2-}$ se determină separat prin alte procede, iar $SO_4^{2-}$ prin diferență.

Dollman [63] trece proba de apă printr-o rășină schimbătoare de cationi în forma H, evaporă efluentul în anumite condiții pentru a rămîne numai $H_2SO_4$ și apoi efectuează titrarea cu o bază standardizată.

*Titrarea indirectă.* Proba de apă se trece printr-o rășină anionică (forma $Cl^-$) și $Cl^-$ din eluat se titrează prin metoda Mohr [64].

*Titrarea fotometrică.* În apele sărate cu o clorinitate de pînă la 2‰ sulfatul se titrează în soluție de dimetil-sulfoxid cu HCl în prezența indicatorului verde de bromcrezol. Interferează borații și carbonații [65].

*Titrarea în înaltă frecvență.* După eliminarea interferenților cu ajutorul rășinii cationice Varion KS, la filtrat se adaugă $BaSO_4$ și ionii $SO_4^{2-}$ se titrează în înaltă frecvență cu acetat de bariu [66].

Limite de detectare în apa potabilă este de 10 μg $SO_4^{2-}$/l [67]. Rezultatele sînt comparabile cu cele obținute prin metode clasice [68].

*Titrarea potențiometrică.* Proba de apă se acidulează cu HCl, se adaugă fero și fericianură de potasiu în etanol și se titrează cu $Pb(NO_3)_2$, folosind un electrod bimetalic Pt—Ag. Rezultatele sînt mai bune decît cele gravimetrice [69].

Titrarea potențiometrică se poate efectua și cu $BaCl_2$ [70]. Determinarea potențiometrică a ionului $SO_4^{2-}$ se poate efectua și cu ajutorul unui electrod ion selectiv pentru Pb, al cărui potențial se schimbă brusc la punctul de titrare [71].

*Titrarea amperometrică.* Sulfații se pot determina în ape prin titrare amperometrică cu $BaCl_2$, la *p*H 5,3—7,3, în prezența indicatorului $K_2CrO_4$. Eroarea relativă este de 0,6% [72].

### 3.4.2.3. METODE OPTICE DE ABSORBȚIE

*Cromat.* La proba de apă se adaugă o suspensie de $BaSO_4$ și o soluție acidă de $BaCrO_4$. După agitare se adaugă o soluție de acetat de sodiu 40%, se centrifughează și se măsoară absorbanța filtratului. Cunoscînd concentrația ionilor $CrO_4^{2-}$ din soluție se calculează cantitatea de ioni $SO_4^{2-}$ substituiți în $BaCrO_4$ adăugat.

Pentru 75 mg $SO_4^{2-}$/l precizia este de ±1 mg/l. Calciul, magneziul și ionii $HCO_3^-$ nu interferă [73].

Ionii $SO_4^{2-}$ se pot precipita cu o cantitate cunoscută de clorură de bariu. Excesul de ioni de $Ba^{2+}$ se precipită cu o cantitate cunoscută de cromat de potasiu și apoi în filtrat se măsoară absorbanța cromatului de potasiu în exces. Se determină astfel 4—20 m.echiv./l [74].

*Albastru de metildimol.* Metoda se bazează pe formarea precipitatului de $BaSO_4$ la adăugarea de clorură de bariu și ionii de bariu în exces se determină fotometric cu albastru de metildimol. Cu un aparat Tehnicon Auto-Analizor se pot determina 0,5—50 p.p.m. de $SO_4^{2-}$ din 30 probe de apă, în timp de o oră [75].

*Cloranilat.* Cationii interferenți se elimină cu ajutorul rășinii Dowex 50 W—X 8 și apoi ionii $SO_4^{2-}$ se determină fotometric cu cloranilat. Metoda este automatizată. Pentru 50—174 mg $SO_4^{2-}$/l eroarea rămîne sub 2% [76].

*Clorhidrat de 2-aminopirimidină.* Ionii $SO_4^{2-}$ se precipită prin adăugarea reactivului la un anumit volum din proba de apă. Excesul de reactiv se determină fotometric la 305 nm [77].

*Difenilcarbazidă.* Proba de apă slab mineralizată, care conține 0,005—0,015 miliechivalenți de $SO_4^{2-}$/l se evaporă la sec și se calcinează pentru descompunerea materiei organice. Reziduil se dizolvă într-un volum cunoscut de $BaCrO_4$ în HCl 0,1 N. Precipitatul de $BaSO_4$ se filtrează, iar soluția se neutralizează cu $NH_4OH$ și $Ca(OH)_2$ și se lasă în repaus pentru sedimentare, timp de 1—2 ore.

O parte alicotă din soluția clară se diluează cu apă distilată, se adaugă difenilcarbazidă în acid acetic 15% și se măsoară absorbanța la 530 nm [78].

*Rodizonatul de bariu.* Cantitatea mică de ioni $SO_4^{2-}$ din apa pură este suficientă pentru a decolora rodizonatul de bariu și în acest fel ionii sulfat se pot determina colorimetric [79].

*Derivați de la acidul cromotropic.* Proba de apă de la robinet se trece prin rășina *KU—2* (forma *H*) pentru a elimina cationii interferenți. Apoi se adaugă o cantitate cunoscută de sare de bariu și $Ba^{2+}$ negelat în precipitat se determină colorimetric cu derivatul 2,7-bisazo al acidului cromotropic [80].

*Th-Morin.* Ionii $SO_4^{2-}$ din proba de apă decolorează complexul Th-Morin și absorbanța se măsoară la 410 nm. Se pot determina 0,2—0,5 p.p.m. $SO_4^{2-}$ dar interferă mulți ioni : $F^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $Ba^{2+}$, Fe(III) și Al(III) [81]. Același complex a fost utilizat și pentru determinarea $SO_4^{2-}$ din precipitațiile atmosferice [82].

*Th-Flavanol.* Metoda se bazează pe reducerea culorii sau fluorescenței complexului de către ionii $SO_4^{2-}$ din probele de apă [83]. Ionii $SO_4^{2-}$ decolorează și complexul violet de Th-SPANDS [84].

*Th-Salicilfluoronă.* Metoda este adecvată pentru determinarea ionilor $SO_4^{2-}$ din apa distilată. Proba de apă se evaporă pînă la 3—4 ml și se tratează cu 2 ml etanol 96% și 0,5 ml soluție de Th $(NO_3)_4$ $2 \cdot 10^{-4}$ M. După 5 minute se adaugă 1 ml salicilfluoronă, volumul soluției se potrivește la 10 ml și se măsoară fluorescența sau se compară cu standarde care conțin 0,5—4 μg $SO_4^{2-}$ [85].

*Sare de Fe(III).* 10—50 mg $SO_4^{2-}$/l din apele naturale se pot determina măsurînd absorbanța compusului $Fe_2(SO_4)_3$ la 325 și 360 nm. Metoda este sigură pentru ape cu concentrații neglijabile de $PO_4^{3-}$, $F^-$ și Fe(III) [86].

*Fe(III)-1,10-fenantrolină.* Probele de apă se tratează cu un amestec de HI, anhidridă acetică, hipofosfit de sodiu, se încălzesc și $H_2S$ care distilă din reacție se antrenează cu $N_2$ într-o soluție tamponată de Fe(III)-1,10-fenantrolină. Ionul Fe(III) se reduce la Fe(II) și se măsoară absorbanța la 510 nm. Se pot determina 0—100 p.p.m. de ioni $SO_4^{2-}$ [87].

#### 3.4.2.4. ALTE METODE

*Determinarea polarografică.* Cum este și normal, metodele polarografice de determinare a ionului $SO_4^{2-}$ din probele de apă sînt slab reprezentate.

Mayer, Abel și Kortus [88] precipită ionul $SO_4^{2-}$ cu o soluție titrată de cromat de bariu. După separarea precipitatului, în filtrat se determină polarografic excesul de crom. Un procedeu asemănător se aplică la deter-

minarea ionilor $SO_4^{2-}$ în prezența ionilor $PO_4^{3-}$ prin precipitare cu $Pb(NO_3)_2$. Excesul de plumb se determină polarografic [89].

*Determinarea cromatografică.* Cantități de 50—1 000 p.p.m. $SO_4^{2-}$ din probele de apă se pot determina cromatografic. Proba se concentrează prin evaporare, $Cl^-$ se elimină prin electroliză și $SO_4^{2-}$ se convertește în $H_2SO_4$ cu o rășină (forma *H*). 10 microlitri de eluat se spotează pe o hîrtie de filtru și se adaugă o picătură de cromat-etilendiamină de argint. Diametrul spotului roșu dizolvat este logaritmic proporțional cu concentrația $H_2SO_4$ [90].

*Determinarea flamefotometrică.* Anionul $SO_4^{2-}$ din apă se precipită cu o cantitate cunoscută de $BaCl_2$. În filtrat se determină flamefotometric excesul de $Ba^{2+}$ [91].

*Absorbție atomică.* Ionul $SO_4^{2-}$ se precipită ca $PbSO_4$ în etanol și excesul de $Pb^{2+}$ din filtrat se determină prin absorbție atomică [92]. Sau precipitarea se efectuează cu $BaCl_2$ și excesul de $Ba^{2+}$ se determină prin absorbție atomică [93]. Se pot determina 1 p.p.m. $SO_4^{2-}$.

*Determinare microbiologică.* Din apa de canal, ionii sulfat se determină cu ajutorul culturilor de Escherichia coli. Curba de calibrare se efectuează cu 0,5—20 p.p.m. $SO_4^{2-}$ [94].

## BIBLIOGRAFIE


1. Iohnson, C. R.; Mc Clelland, P. H.; Boster, R. L.: Anal. Chem., 36, 300 (1964).
2. Quentin, K. E.; Pachmayr, F.: Z. Anal. Chem., 187, 425 (1962).
3. Barica, J.: J. Fish. Res. Board Can., 30, 1589 (1973); CA., 80, 19315 e (1974).
4. Wronski, M.: Anal. Chem., 43, 606 (1971).
5. Burriel-Marti, F.; Alvarez-Herrero, C.: Inform. Quim. Anal. (Madrid), 18, 142 (1964); CA., 62, 7503 g (1965).
6. Roebke, H.: Gas-Wasserfach, Wasser-Abstr., 79, 96620 g (1973).
7. Paez, D. M.; Guagnini, O. A.: Mikrochim. Acta, 1971, p. 220.
8. Grasshoff, K.; Chan, K.: Advan. Automat. Anal. Technicon Int. Congr., 1969, 2, 147 (1970).
9. Grasshoff, K.; Chan, K.: Anal. Chim. Acta, 53, 442 (1971).
10. Zavodnov, S. S.: Sovrem. Metody Analiza Prirodn. Vod. Akad. Nauk SSSR 1962, p. 63; CA., 58, 13609 b (1963).
11. Zavodnov, S. S.: Gidrokhim. Materialy 35, 203 (1963); CA., 59, 9674 h (1963).
12. Nusbaum, I.: Water Sewage Works 112, 113, 150 (1965).
13. Cline, J. D.: Limnol. Oceanogr., 14, 454 (1969).
14. Naumeczyk, J.: Gas. Woda Tech. Saint., 45, 346 (1971); CA., 76, 37265 k (1972).
15. Casapieri, P.; Scott, R.; Simpson, E. A.: Anal. Chim. Acta, 45, 547 (1969).
16. Bethea, N. J.; Bethea, R. M.: Anal. Chim. Acta, 61, 311 (1972).
17. Lambert, J. L.; Manzo, D. J.: Anal. Chim. Acta, 48, 185 (1969).
18. Kobayashi, Y.; Ikuta, M.; Kitagawa, T.: Kogyo Yosui, 1966, p. 63; CA., 69, 45949 g (1968).
19. Roddy, C. P.: Water Works Wastes Eng., 2, 53 (1965).
20. Taylor, D. L.; Zeizlin, H.: Anal. Chim. Acta, 64, 139 (1973).
21. Kanwar, J. S.; Chopra, S. L.: Proc. Natl. Inst. Sci. India Pt. A 29, 638 (1963); CA., 62, 3800 g (1965).

22. Sutherland, J. C. : Inst. Environ. Sci. Tech. Meet., Proc., 1970, p. 298 ; CA., 74, 67523 u (1971).
23. Weiss, D. : Chem. Listy, 68, 528 (1974).
24. Kakiyama, H. ; Komatsu, M. : Bunseki Kagaku, 19, 902 (1970) ; CA., 73, 101888 h (1970).
25. Wayman, C. H. : Anal. Chem., 35, 768 (1963).
26. Wayman, C. H. : Anal. Chem., 36, 665 (1964).
27. Sietz, F. G. : Z. Anal. Chem., 190, 418 (1962).
28. Sarudi, I. ; Siska, E. : Elelmiszervizsgalati Kozlem., 13, 139 (1968) ; CA., 69, 99255 w (1968).
29. Chaudhuri, J. C. ; Purohit, A. D. ; Bhargava, T. N. : Current Sci (India), 31, 418 (1962) ; CA., 58, 5380 c (1963).
30. Supatashvili, G. D. : Gidrokhim. Materialy, 33, 138 (1961) ; CA., 57, 10946 i (1962).
31. Lotoshnikova, Yu, F. : Khim. Volokna, 1968, p. 73 ; CA., 68, 107804 w (1968).
32. Stephen, W. I. : Anal. Chim. Acta., 50, 413 (1970).
33. Kovaltsov, V. A. ; Konovalov, G. S. : Gidrokhim. Materialy, 37, 118 (1964) (Russ) ; CA., 62, 11529 b (1965).
34. Moghe, V. B. : Talati, N. R. ; Mathur, C. M. : Current Sci (India) 33, 262 (1964) ; CA., 61, 34 f (1964).
35. Bozhevolnov, E. A. ; Kreingold, S. U. : Metody Analiza Khim. Reaklivov i Preparatov, Gos. Kom. Sov. Min. SSSR po Khim. 4, 131 (1962) ; CA., 61, 3691 f (1964).
36. Rapp. Sik. : Magy. Allami Foldt. Int. Evi. Jelentese 1957/58, 377 (1961) ; CA., 57, 14895 g (1962).
37. Grabarov, P. G. : Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSSR, Ser. Botan. i Pochvoved., 1961, p. 90 ; CA., 57, 9597 i (1962).
38. Guerello, L. O. : Arg., Rep., Direc. Nacl. Geol. Mineria 1963, 9 pp ; CA., 61, 15834 d (1964).
39. Kral, J. : Sb. Vysokeho Uceni Tech. None 1964, p. 37 (Czech) ; CA., 11169 b (1965).
40. Effenberger, M. : Fotschr. Wasserchem. IhrerGrenzgeb., 1, 173 (1964) ; CA., 67, 36312 a (1967).
41. Riego, A. F., del : Bol. Inst. Espan. Oceanog., 120, 13 (1965) (Span) ; CA., 66, 7867 g (1966).
42. Costache, C. : Ind. aliment., 19, 618 (1968).
43. Ceauşescu, D. ; Asteleanu, M. : Hidroteh. Gospodărirea apelor meteorol. 11, 278 (1966).
44. Macchi, G. ; Cescon, B. ; Mameli D'Errico, D. : Arch. Oceanogr. Limnol., 16, 163 (1969) ; CA., 72, 124941 p (1970).
45. Palaty, V. : Sb. Vysoke Skoly Chem.-Technol. Praze, Oddil Fak. Technol. Paly Vody 3, 55 (1959) ; CA., 57, 16338 a (1962).
46. Kralova, Z. K. ; Shibaeva, N. P. : Zh. Analit. Khim. 19, 258 (1964).
47. Nogina, A. A. ; Kobyak, G. G. : Uch. Zap., Permsk. Gos. Univ., 25, 73 (1963) ; CA., 61, 1611 a (1964).
48. Basargin, N. N. ; Nogina, A. A. : Tr. Kom. Anal. Khim. Akad, Nauk SSR, 17, 331 (1969) ; CA., 72, 124946 u (1970).
49. Basargin, N. N. ; Nogina, A. A. : Zh. Anal. Khim., 22, 394 (1967).
50. Sawin, S. B. ; Akimova, T. G. ; Dedkova, V. P. ; Varshal, G. M. : Zh. Anal. Khim., 24, 1868 (1969).

51. Gregorowicz, Z. ; Kowalski, S. ; Olejniczenko. M. : Zesz, Nauk. Politech. Slask., Chem., 1969, p. 69 ; CA., 71, 116423 k (1969).
52. Hertyk, W. ; Gregorowicz, Z. : Zesc, Nauk, Politech. Slask., Chem., 30, 35 (1966) ; CA., 66, 43468 p (1967).
53. Handa, B. K. : Indian, J. Chem. 3, 368 (1965) ; CA., 17683 f (1965).
54. Matveev, A. A. ; Nechiporenko, G. N. : Gidrokhim. Materialy, 33, 134 (1961) ; CA., 57, 10946 g (1962).
55. Lewis, W. M. : Proc. Soc. Water Treat. Exam., 16, 287 (1967).
56. Lehocky, J. : Vodni Hospodarstvi 1965, p. 491 (Czech.) ; CA., 65, 487 e (1966).
57. Page, J. O. ; Spurlock, W. W. ; Anal. Chim. Acta, 32, 593 (1965).
58. Gupta, R. S. ; Ananthanarayanan, S. : Indian J. Chem., 1, 403 (1963) ; CA., 60, 2641 c (1964).
59. Tolnay, V., Rapp.-Sik, S. : Hidrol. Kozl, 41, 512 (1961) ; CA., 61, 445 b (1964).
60. Bolberitz, K. ; Csanady, M. : Hidrol. Kozl., 42, 524 (1962) ; CA., 61, 5360 g (1964).
61. Gomolka, E. : Gaz. Woda Tech. Sanit., 40, 272 (1966) ; CA., 66, 5657 c (1967).
62. Gillespie, E. : Power, 111, 69 (1967).
63. Dollman, G. W. : Environ. Sci. Technol., 2, 1027 (1968).
64. Galben, T. : Hidrotehnica, 16, 457 (1971) ; CA., 76, 49721 u (1972).
65. Jagner, D. : Anal. Chim. Acta, 52, 483 (1970).
66. Szabo, A. Z. : Inczedy, J., Magy. Khem. Lapja, 23, 528 (1968) ; CA., 70, 14290 b (1969).
67. Pungor, E. ; Balasz, L. : Mikrochim. Acta 1960, p. 118.
68. Erdey, L. ; Gegus, E. ; Vandorffy, M. T. : Magyar Kem. Lapja, 17, 277 (1962) ; CA., 57, 12265 e (1962).
69. Ugolnikov, N. A. ; Galkin, D. E. : Tr. Tomskogo Gos. Univ., Ser. Khim., 154, 263 (1962) ; CA., 60, 6214 g (1964).
70. Kovalenko, P. N. ; Bagdasarov, K. N. : Evstiffeev, M. M., Konochkin, R. G., Elektrokhim. Opt. Metody Anal. Stochnykh Vod Elektrolit., 1967, p. 93, CA., 69, 21815 j (1968).
71. Goertzen, J. O. ; Oster, J. D. : Soil Sci. Soc. Amer., Proc., 36, 691 (1972).
72. Murakami, S. ; Hayakawa, H. : Kobe Daigaku Kyoikugakubu Kenkyu Shuroku, 1968, p. 11 ; CA., 70, 84045 z (1969).
73. Babkin, G. N. ; Veber, Ya. ; Averbukh, M. E. : Ivz. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Technol., 9, 154 (1966) ; CA., 65, 6916 b (1966).
74. Vinayak, C.P. ; Seth, S. P. : Husain, K., Indian J. Technol., 4, 344 (1966) ; CA., 66, 79452 t (1967).
75. Lazrus, A. L. ; Hill, K. C. ; Lodge, J. P. : Tehnicon Symp., 2nd, N. Y., London, 1965, p. 291 (Pub. 1966).
76. Gales, M. E., Jr. ; Kaylor, W. H. ; Longbottom, J. E. : Analyst, 93, 97 (1968).
77. Jones, P. A. ; Stephen, W. I. : Anal. Chim. Acta, 64, 85 (1973).
78. Solov'eva. N. F. : Gidrokhim. Mater., 41, 36 (1966) ; CA., 66, 58759 h (1967).
79. Syculska, Z. ; Drazkiewicz, C. : Farm. Polska, 21, 642 (1965) ; CA., 65, 486 h (1966).
80. Petrova. T. V. ; Khakimkhodzhaev, N. ; Savvin, S. B. : Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1970, p. 259 ; CA., 73, 31191 z (1970).
81. Nasu, T. : Bunseki Kagaku, 18, 1183 (1969) ; CA., 72, 24452 m (1970).
82. Morgen, E. A. ; Vlasov, N. A. ; Tyutin, V. A. : Gidrokhim. Mater., 50, 92 (1969) ; CA., 72, 6154 m (1970).
83. Nasu, T. ; Kitagawa, T. ; Mori, T. : Bunseki Kagaku, 19, 673 (1970) ; CA., 73, 52053 w (1970).

84. Holz, von F.; Kremers, H.: Landwirt. Forsch., Sonderh., 28, 189 (1973); CA., 80, 100045 p (1974).
85. Yanysheva, V. S.; Sazonova, Z. A.: Metody Analiza Khim. Reaktivov i Preparatov, Gos. Khim. Sov. Min. SSSR po Khim., 4, 133 (1962); CA., 61, 3695 a (1964).
86. Coguel, R.: Anal. Chem., 41, 1034 (1969).
87. Davis, J. B.; Lindstrom, F.: Anal. Chem., 44, 524 (1972).
88. Mayer, J.; Abel, E.; Kortus, J.: Fortschr. Wasserchem. Ihrer Grenzgeb., 1969, 181 p. CA., 71, 73895 w (1969).
89. Gregorowicz, Z.; Kowalski, S.; Gorka, P.: Zesz. Nauk, Politech Slask, Chem., 91, 91 (1973); CA., 80, 78022 e (1974).
90. Meditsch. J. de O,; Castiel, V.: Anais Assoc. Brasil. Quim. 20, 49 (1961); CA., 58, 20 e (1963).
91. Pleskach, L. I.; Chirkova, G. D.: Zavod. Lab., 35, 1462 (1969).
92. Little, I. P.; Reeve, R.: Proud, G. M., Lubham, A., J. Sci. Food Agr., 20, 673 (1969); CA., 72, 50681 e (1970).
93. Borden, F. Y.; Mc Cormick, L. H.: Soil Sci. Soc. Amer., Proc., 34, 705 (1970).
94. Yamamoto, T.; Oba, H.: Eisei Kagaku, 15, 331 (1969); CA., 72, 136238 c (1970).

## 3.5. DETERMINAREA SELENIULUI ŞI TELURULUI

### 3.5.1. SELENIU

Seleniul se găseşte în concentraţii mici în apă şi se analizează numai în cazuri cu totul speciale.

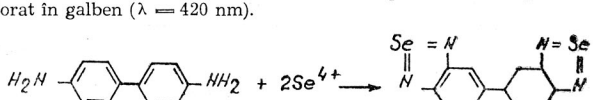
*Determinare gravimetrică.*

Se evaporă 1—10 l probă de apă la sec. Rezidiul se reia cu acid clorhidric şi seleniul elementar se precipită cu $NaHSO_3$ sau cu un alt reducător (hidroxilamină), după care se filtrează, se usucă şi se cîntăreşte.

*Metode optice.*

*Seleniu elementar.* După evaporarea probei de apă, rezidiul se reia cu puţină soluţie de $Na_2O_2$ pînă la $pH = 9$ şi se trece într-un balon de distilare. Se adaugă $H_2SO_4$, $Br_2$ în HBr, se distilă lent şi se prinde acidul selenios ($H_2SeO_3$) în 10 ml de apă distilată. Se adaugă clorhidrat de hidroxilamină şi seleniul redus la stare metalică de culoare roşie se menţine în soluţie cu gumă arabică. Apoi se compară cu standarde. Astfel s-au determinat 0,001 mg Se/l în apele naturale [1]. Elementele interferente se pot elimina cu răşini schimbătoare de ioni şi ca reducători se utilizează acidul ascobic sau sulfatul de hidrazină [2].

*Complex cu diaminobenzidină* Seleniul în stare de valenţă $4^+$ reacţionează cu 3—3′-diaminobenzidina formînd complexul difenildipiazselenol, colorat în galben ($\lambda = 420$ nm).



O probă de 1—10 l de apă se evaporă, se reduce cu soluție de HBr și se distilă. Bromul se elimină din distilat cu fenol și distilatul se neutralizează cu amoniac la $pH = 7$. În continuare se potrivește $pH$-ul la valoarea 2,5 cu acid acetic. Se adaugă reactivul (3,3'-diaminobenzidină hidroclorică și după 2 ore complexul cu seleniu se extrage cu metilfenol [3].

Sau o probă de 2 l de apă potabilă se acidulează și se evaporă la sec. Se adaugă HCl și $NH_4Cl$ și amestecul se încălzește pe o baie de apă. Se adaugă EDTA, amoniac, reactiv și se lasă în repaus 30 minute. După extracție cu toluen se examinează extincția la 420 nm [4, 5].

Seleniul din ape subterane se concentrează prin coprecipitare cu As metalic, se complexează cu reactivul amintit și după extracție în toluen se măsoară fluorescența soluției. În felul acesta se pot determina 0,6 μg Se/l [6].

Pentru analiza seleniului din apele naturale se poate proceda și în alt mod : Se, Fe și Pb se precipită cu amoniac. Precipitatul se dizolvă cu HCl și seleniul se separă de Fe și Pb cu rășina KV-2. La eluat se adaugă complexon III pentru a masca alți cationi polivalenți. În continuare, se adaugă reactiv, se potrivește $pH$-ul la valoarea 7—8, se extrage cu toluen și se măsoară absorbția. Limita de detectare este de $5 \cdot 10^{-6}$ g Se/l [7, 8].

Rezultatele unei tehnici similare s-au controlat prin diluție izotopică [9].

Seleniul catalizează reacția de reducere a albastrului de metilen cu sulfură de sodiu. Pe acest principiu se bazează determinarea fotometrică automată a seleniului din ape [10].

*Spectrofotometrie de absorbție atomică.* Proba de apă se digeră cu $HNO_3$—$HClO_4$ pentru a distruge materia organică și pentru a solubiliza seleniul. Un volum de 0,5 μl probă se introduce în atomizor de cărbune și se determină seleniul. Pentru 10 μg Se/l eroarea este de 6,8% [11].

*Metoda cuptorului inelar (circular)*

Seleniul se extrage din apa de mare prin distilare cu $Br_2$ și HBr. Apoi soluția se spotează pe o hîrtie de filtru care conține o picătură de mixtură magneziană. Arseniul va fi reținut prin precipitare de către mixtura magneziană iar seleniul va migra circular prin spălare cu alcool etilic 50%. Cercul periferic de seleniu se developează cu o soluție apoasă 5% de tiouree și seleniul se determină cantitativ prin colorimetrie circulară. Se pot determina aproximativ 0,23 p.p.m. [12].

*Activare cu neutroni.*

Cantități de ordinul $10^{-10}$ g Se în apele naturale se pot determina cu o precizie de 10—20%. 50—100 ml probă se evaporă la uscare și se iradiază 8—10 ore cu un flux de $1{,}8 \cdot 10^{13}$ neutroni pe $cm^2$ pe secundă. Proba iradiată se amestecă cu 10 mg Se ia ca purtător și se dizolvă în 75 ml $HCl + HNO_3$. Se precipită apoi cu clorhidrat de hidrazină și se analizează — spectrometric [13].

### 3.5.2. TELURUL

Literatura chimică este săracă în publicații referitoare la determinarea telurului din probe de apă. Totuși metalul se determină prin reducerea la formă elementară cu acid hipofosforos și măsurarea absorbanței hidrosolului roșu la 400 nm [5].

## BIBLIOGRAFIE

1. Sidelnikova, V. D.; Leonteva, A. A.: Metody Khim. Anal. Khim. Sostav Miner., Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Geol. Mestorozhd., Petrogr., Mineral. Geokhim., 1967, p. 101; CA., 68, 72076 f (1968).
2. Sherratt, J. G.; Conchide, E. C.: J. Assoc. Pub. Anal., 7, 109 (1969); CA., 72, 82742 s (1970).
3. Roquebort, J.; Vitte, G.: Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 101, 29 (1962); CA., 57, 1996 e (1962).
4. Gitsova, S.: Khig. Zdraveopazvane, 9, 597 (1966); CA., 67, 57183 z (1967).
5. Collins, A. G.; Waters, C. J.; Pearson, C. A.: U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. 6474 (1964).
6. Lushnikov, V. V.; Kondrateva, E. N.: Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzemn. Vod., 1967, p. 84; CA., 69, 5123 b (1968).
7. Sidelnikova, V. D.: Khim. Analiz. Mineralov i ikh Khim. Sostav, Akad. Nauk SSSR. Inst. Geol. Rudn. Mestorozhd., Petrogr. Mineralog. i Geokhim., 1964, p. 75; CA., 61, 14360 e (1964).
8. Morette, A.; Divin, J. P.: Ann. Pharm. Franc., 23, 169 (1965).
9. Chau, Y. K.,; Riley, I. P.: Anal. Chim. Acta, 33, 36 (1965).
10. Mesman, B. B.; Doppelmayr, H. A.: Anal. Chem., 43, 1346 (1971).
11. Baird, R. B.; Pourian, S.; Gabrielian, S. M.: Anal. Chem., 44, 1887 (1972).
12. Biswas, S. D.; Dey, A. K.: Analyst, 90, 56 (1965).
13. Abdullaev, A. A.; Nishanov, P. Kh.; Sharipov, E. B.: Neitron.-Aktiv. Anal., 1971, p. 125; CA., 76, 131291 n (1972).

## 3.6. DETERMINAREA AZOTULUI ŞI DERIVAŢILOR DE LA AZOT

Preocupările pentru determinarea azotului liber sînt sporadice. Totuşi azotul liber se poate determina în apele sărate prin metoda gazcromatografică [1]. Gazele din apă, antrenate cu heliu se trec printr-o coloană cu cărbune activ pentru a se reţine oxigenul şi apoi azotul se detectează cu heliu ionizat.

Determinarea compuşilor azotului este foarte importantă pentru stabilirea condiţiilor de potabilitate ale surselor de apă. Derivaţii de la azot se determină numai în probe proaspete de apă sau perfect conservate.

### 3.6.1. AZOTUL AMONIACAL

Azotul amoniacal se întîlneşte foarte rar sub formă de $NH_3$ în probele de apă din cauza volatilităţii pronunţate. Dar se poate întîlni destul de des sub formă de săruri de amoniu sau în compuşi organici (proteinici, polipeptidici sau amine).

### 3.6.1.1. CU REACTIVUL NESSLER

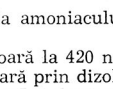
În mediu alcalin amoniacul reacționează cu tetraiodomercuriatul de potasiu (reactiv Nessler) formînd diioduroiodoamidura mercurică :

$$NH_3 + 2\,K_2[HgI_4] + KOH \rightarrow NH_2Hg_2I_3 + 5\,KI + H_2O$$

Asupra mecanismului de reacție mai există și alte păreri și anume :

$$2[HgI_4]^{-2} + 2\,NH_3 \rightarrow 2\,NH_3HgI_2 + 4I^-$$

$$2\,NH_3HgI_2 \rightarrow NH_2HgI_3 + NH_4I$$

sau : $2[HgI_4]^{2-} + NH_3 + 3\,OH^- \rightarrow$  $- I + 7\,I^- + 2\,H_2O$

În funcție de concentrația amoniacului se formează o soluție orange sau un precipitat brun.

Absorbția soluției se măsoară la 420 nm sau se compară cu standarde.

Reactivul Nessler se prepară prin dizolvarea a 13,55 g $HgCl_2$ în 100 ml apă distilată. Se adaugă 36 g KI și după agitare pînă la dizolvare se aduce cu apă distilată pînă la 1 000 ml într-un balon cotat. Această soluție este stabilă. În momentul utilizării, se adaugă NaOH($d = 1{,}336$) în așa fel încît să se păstreze proporția de 3,33 ml soluție din balonul cotat la 1 ml soluție de NaOH.

Dacă proba de apă recoltată în vederea analizei este puternic mineralizată, pentru aplicarea metodei cu reactiv Nessler este necesară o defecare prealabilă cu $Zn(OH)_2$ cînd $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ și $Fe^{2+}$ se depun ca precipitate de hidroxizi și se elimină prin filtrare. Defecarea poate fi realizată și cu o soluție alcalină formată din : 200 g $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ și 200 g NaOH, dizolvate într-un balon de 1 000 ml cu apă distilată pînă la semn.

Cînd determinarea se efectuează spectrofotometric la 420 nm, curba de etalonare se trasează între 0—10 mg N/l plecînd de la o soluție de clorură de amoniu (3,82 g $NH_4Cl$ aduse la 1 000 ml cu apă distilată). Prin diluare 1 : 100 se obține o soluție cu $T_{N_2} = 0{,}000010$ sau 0,01 g $N_2$/l. Pentru cazul în care determinarea se efectuează colorimetric vizual, scara de comparare se poate forma pornind de la cromat de potasiu și nitrat cobaltos : 0,055 g $K_2CrO_4 + 0{,}800$ g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O + 5$ ml HCl concentrat și $H_2O$ pînă la un volum total de 500 ml. 54 ml din această soluție reprezintă 0,78 mg azot amoniacal/l.

În cazul în care se analizează o probă de apă care a suferit un proces de clorurare, aceasta va conține cloramine și după cum se știe clorul rezidual deranjează determinarea. Inconvenientul se elimină prin reducere cu cîteva picături de tiosulfat de sodiu N/70. De asemenea interferă hidrazina, dar se oxidează cu $KIO_3$ în soluție acidă [2].

*Determinarea directă.* La 100 ml probă de apă se adaugă 5 ml defecant alcalin sau $Zn(OH)_2$ și se lasă pentru sedimentare 12 ore. Se iau 50 ml din soluția limpede care se află deasupra precipitatului și se tratează cu 2 ml soluție de reactiv Nessler. Se agită după 10 minute se examinează extincția la 420 nm, sau cu un filtru albastru al unui aparat simplu, în prezență de martor și se raportează la graficul de etalonare. Acest grafic se trasează

utilizînd 0—6 ml soluție etalon, 2 ml reactiv și apă distilată pînă la 50 ml în fiecare probă.

Așa cum s-a arătat anterior, determinarea se poate efectua și prin comparare cu o serie de soluții din $K_2CrO_4 + Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$.

În acest scop, în tuburi colorimetrice se iau între 3 și 54 ml soluție de cromat-nitrat de cobalt și se completează cu apă distilată pînă la 54 ml. Corespunzător, conținutul de azot amoniacal variază între 0,04 și 0,78 mg pe litru de soluție.

*Determinarea după distilare.* Metoda se utilizează pentru determinarea azotului total (inclusiv cel conținut în albumine, aminoacizi, proteine, polipeptide etc.). Pentru a face distincție între azotul liber (din $NH_3$ sau $NH_4^+$) și cel organic, după determinarea azotului liber prin metoda directă, o altă probă de apă recoltată din aceeași sursă se supune distilării Kjeldal. La proba de apă se adaugă o soluție puternic sulfurică de $K_2SO_4$ care conține o mică cantitate de $HgSO_4$. Se fierbe și se concentrează pînă la apariția unor vapori albi. Apoi se continuă fierberea pînă la decolorare perfectă.

Se răcește, se diluează, se alcalinizează cu NaOH, se trece în balon Kjeldal și se distilă prinzînd distilatul într-o soluție de acid sulfuric. Dacă soluția de acid sulfuric în care se prinde distilatul este de volum și titru cunoscut atunci prin titrarea excesului de acid sulfuric cu NaOH N/10 se va putea determina concentrația azotului transformat în azot amoniacal. În aceeași măsură se poate utiliza metoda colorimetrică cu reactivul Nessler pentru determinarea amoniacului din distilat.

Metoda clasică de distilare în prezența de $KMnO_4$ în mediu alcalin este mai simplă și se utilizează încă în multe laboratoare. Aceasta constă în adăugarea unei cantități de $KMnO_4$ (astfel ca soluția să rămînă colorată pînă la sfîrșitul distilării) și a unei cantități de NaOH. Distilatul se prinde în porțiuni de 50 ml de acid sulfuric diluat și în fiecare se dozează amoniacul printr-o metodă cunoscută. Distilarea se continuă pînă ce distilatul nu mai conține amoniac.

Se poate proceda și astfel : Mai întîi se efectuează o distilare simplă a probei de apă după adăugarea cîtorva picături de tiosulfat și după tamponare la $pH = 7{,}4$ cu soluție de $KH_2PO_4 + K_2HPO_4$.

În distilat se determină azotul liber din $NH_3$ și $NH^+$.

Apoi reziduul se distilă în continuare prin metoda Kjeldal, după adăugare de acid sulfuric și $K_2SO_4$ sau $KMnO_4$ și NaOH și în distilat se determină azotul organic.

Dudova [3] transformă azotul organic în $NH_3$ prin încălzirea probelor după evaporare, la 500°C cu NaOH în atmosferă de hidrogen. Amoniacul rezultat este apoi oxidat la $N_2$ cu hipobromit și excesul de hipobromit se determină iodometric. Azotul poate fi eliberat din materia organică prin descompunere cu un amestec format din acid sulfuric, persulfat de amoniu, apă oxigenată și catalizator de argint [4]. După combustie uscată sau umedă azotul se poate determina și gazcromatografic [5]. Alți autori [6], după digerarea reziduului prin metoda Kjeldhal, utilizează un autoanalizor cu randament 85% pentru determinarea azotului din apa estuarelor.

Concentrația azotului organic din ape constituie un indiciu prețios asupra gradului de poluare al acestora.

### 3.6.1.2. FORMAREA INDOFENOLULUI

O mare parte dintre metodele utilizate pentru determinarea azotului amoniacal se bazează pe formarea indofenolului. La proba de apă se adaugă oxidanți și fenolat de sodiu, iar soluția colorată se examinează spectrofotometric sau prin comparare cu standarde.

*Apa de clor.* La proba de apă se adaugă apă de clor, o picătură de sulfat de mangan, fenolat de sodiu și culoarea soluției se compară cu standarde din $NH_4Cl$ — reactiv Nessler sau spectrofotometric la 630 nm [7].

*Hipoclorit de sodiu.* În locul apei de clor ca agent de oxidare se utilizează tot mai frecvent hipocloritul de sodiu. Sensibilitatea metodei se poate mări prin adăugare de acetonă [8]. Interferența cuprului se elimină prin adăugarea de EDTA. Metoda s-a utilizat cu rezultate foarte bune la determinarea amoniacului din apele de alimentare a cazanelor și chiar din apele de înaltă puritate (detecția limită este de 0,0013 p.p.m.). Pentru apele poluate metoda este automatizată [9]. Hipocloritul ca oxidant a fost utilizat în multe determinări de amoniac din ape [10, 11, 12].

Electroliții anorganici, aminoacizii sau ureea care se află în unele ape poluate nu interferă în această reacție [13].

*Hipobromit de sodiu.* Sensibilitatea metodei este de 0,01 mg $NH_3$/l cu o precizie de 10—15% pentru 0,01—0,10 mg $NH_3$/l [14]. Metoda se poate aplica și pentru determinarea amoniacului în apele colorate sau tulburi, iar interferențele se elimină prin extragerea indofenolului în cloroform și reextragerea cu o soluție de NaOH 30% [15]. Hipobromitul necesar oxidării poate fi obținut din $Br^-$ pe cale electrolitică [16].

*Cloramină.* Alți cercetători [17], [18] obțin mai întîi cloramina la $pH = 8$, apoi modifică $pH$-ul la valoarea 3,4 cînd monocloramina se cuplează cu fenolul conducînd la chinonă, clorimidă.

Aceasta se extrage cu hexanol și reacționează cu fenolul pentru a forma indofenolul.

La determinarea automatică a azotului total anorganic fixat, $NH_3$ se determină direct prin metoda cu indofenol, apoi $NO_3^-$ și $NO_2^-$ se reduc cu aliaj de Cu—Zn și se determină tot ca amoniac. Detecția limită fiind de 10 p.p.b. [19].

### 3.6.1.3. ALTE METODE DE DETERMINARE

*Formarea indotimolului.* Roskam și Langen [20] au stabilit că timolul în acetonă este mai stabil și mai sensibil decît fenolul pentru determinarea amoniacului. Autorii au aplicat metoda pentru determinarea $NH_3$ în apa de mare și au eliminat interferența Mg(II) cu CDTA (ciclohexil-trans-1,2'-diaminotetraceticacid).

*Metodă bazată pe oxidare, diazotare, cuplare.* Amoniacul și compușii amino-labili din apa de izvor sau din apele sărate se oxidează cu hipoclorit de sodiu în soluție puternic alcalină pînă la nitrit. $NO_2^-$ se diazotează cu sulfanilamidă, se cuplează cu N-naftil-etilendiamină și se analizează spectrofotometric la 540 nm [21].

*α-naftilazo-β-naftol-3,6-acid disulfonic.* Konov [22] ajustează $pH$-ul probei de apă cu tampon borat și distilă amoniacul la presiune mică. Disti-

latul se oxidează cu hipobromit, se adaugă reactivul și se examinează intensitatea culorii soluției. Metoda permite determinarea a 1 g $N_2$/l.

*Bacterie de nitrificare.* Metoda se bazează pe transformarea amoniacului pe seama bacteriei în nitrit și determinarea $NO_2^-$ cu reactivul Griess și Romins [23]. Se pot determina astfel 0,1—10 μg $N_2$/l.

*Microdifuzie.* Într-o cutie Petri se toarnă o cantitate cunoscută de soluție de acid boric. În mijlocul soluției se plasează o cupelă care conține cîteva grame de NaOH și în care se introduce 1—2 ml din proba de apă. Se acoperă cutia Petri și se așteaptă timp de 4 ore pentru ca $NH_3$ degajat din proba de apă să difuzeze în soluția de acid boric. Apoi din acidul boric amoniacul se determină prin titrare cu HCl sau prin metoda colorimetrică cu reactivul Nessler [24].

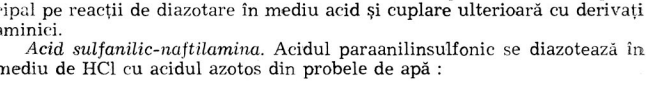
Amoniacul din probele de apă se mai poate determina prin microculometrie [25], potențiometric cu un electrod de sticlă sensibil pentru ionul $NH_4^+$ [26, 27, 28, 29] sau prin calcularea presiunii parțiale [30].

### 3.6.2. AZOTUL DIN NITRIȚI

Metodele de determinare a acidului azotos din ape se bazează în principal pe reacții de diazotare în mediu acid și cuplare ulterioară cu derivați aminici.

*Acid sulfanilic-naftilamina.* Acidul paraanilinsulfonic se diazotează în mediu de HCl cu acidul azotos din probele de apă :

Mai departe, la $pH = 2$—2,5 tampon acetic) are loc cuplarea cu α-naftilamina :



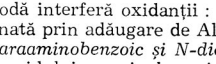
În final se examinează intensitatea colorației roșii a soluției la 520 nm sau se compară vizual cu o scară de standarde.

În tuburi colorimetrice se pipetează între 0,1 și 2 ml soluție etalon (preparată din $NaNO_2$ și care conține 0,5 μg $NO_2^-$ pe ml) și se completează cu apă distilată pînă la 10 ml. Apoi se adaugă 0,5 ml soluție de acid sulfanilic (1,6 g reactiv se dizolvă în 10 ml acid acetic 30%) și 0,5 ml α-naftilamină (1 g reactiv, dizolvat în 50 ml $H_2O$ la cald, filtrat într-un balon cotat de 200 ml și completat la semn cu acid acetic 30%). Apoi se trasează graficul de etalonare ( $\lambda = 520$ nm) sau se păstrează ca scară la comparare.

Pentru analiză, se iau 10 ml probă de apă filtrată sau dacă este cazul decolorată cu cărbune activ și se tratează cu 0,5 ml soluție de acid sulfanilic și 0,5 ml soluție de α-naftilamină. După 20 minute se compară cu standarde sau se raportează la graficul de etalonare.

Pentru analize pe teren, reactivul poate fi utilizat în stare solidă, obținut prin amestecarea unor cantități egale de acid sulfanilic și clorhidrat de 1-naftilamină [31]. La 50 ml probă de apă se adaugă 0,1 g reactiv și culoarea se compară cu standarde preparate din cristal violet și fuxină bazică.

*Acid sulfanilic-fenol ordinar.* Amestecul de reactiv, adăugat la proba de apă care conține $HNO_2$, suferă reacția de diazotare și în final se examinează intensitatea coloratiei galbene a soluției, datorită compusului :



În metodă interferă oxidanții : $Cl_2$, $ClO_2$ etc. Turbiditatea soluției trebuie eliminată prin adăugare de $Al(OH)_3$ și filtrare.

*Acid paraaminobenzoic și N-diclorhidrat de naftiletilendiamină.* După diazotarea acidului p-aminobenzoic cu $HNO_2$ din apă are loc cuplarea cu N-diclorhidrat de naftiletilendiamină, la *p*H 1,7—2,2.

Legea de proporționalitate se verifică între 0,005 și 0,15 p.p.m. [32].

*8-amino-chinolina.* La 40 ml probă de apă (neutră) se adaugă 8 ml soluție de reactiv (2 g de 8-amino-chinolină se dizolvă în 100 ml apă distilată + 100 ml acid acetic glacial). După 10 minute, se adaugă acetat de sodiu 4 M pentru a aduce soluția la *p*H 2,3 și se ține 20 minute pe o baie de apă. Se răcește și cu NaOH 10 M se aduce soluția la *p*H 5,25—6. După agitare și răcire se extrage cu 5 ml heptan normal, agitînd timp de 2 minute. Apoi se măsoară absorbanța fazei organice la 465 nm (se pot determina 4 μg $NO_2^-$/l).

*Alte metode.* Formarea nitrofenolilor și reacția lor cu Fe(II) [33], diazotarea-cuplarea acidului 1-naftilamină -7 sulfonic [34], diazotarea sulfatului de 3,6-diaminoacridină [35], diazotarea clorhidratului de cloropromazină [36] (se pot determina 0—100 μg $NO_2^-$/l) și folosirea reactivului Albastru bazic *K* [37], o-tolidina [38], acidul α-tiolacetic [39] etc.

*Conservarea azotiților în probele de apă.* Dacă trece un timp mai îndelungat între recoltarea probelor de apă și analiza azotiților, acești compuși trebuie conservați prin adăugarea unor săruri de Hg(II) [40, 41]. Fraga [42] arată că prin adăugare de cloroform la probele de apă azotiții se pot conserva peste o sută de zile.

## 3.6.3. AZOTUL DIN NITRAȚI

### 3.6.3.1. METODE GRAVIMETRICE ȘI VOLUMETRICE

Proba de apă se acidulează și la cald se adaugă o soluție de nitron. După 24 ore, precipitatul se filtrează, se spală, se usucă la 105—110°C și se cîntărește. Factorul de transformare este 0,1 652 [43].

Rezultatele obținute prin metoda gravimetrică sînt comparabile cu cele obținute prin metoda de reducere cu aliaj Devarda [44, 45].

Cantități de nitrat în ape între 0 și 31 mg/l se determină volumetric [46]. Proba de apă se tratează cu clorură de sodiu, acid sulfuric concentrat și tartrazină și apoi se titrează cu indigo carmin. Într-o altă metodă

[47] mai întîi se obține un azocolorant roșu prin cuplarea sulfanilamidei cu N-(1-naftil) etilendiamina, care se titrează cu hipoclorit de sodiu pînă la colorație galbenă.

### 3.6.3.2. METODE OPTICE

Sînt cele mai frecvent utilizate. Principiile care stau la baza acestor metode sînt următoarele :

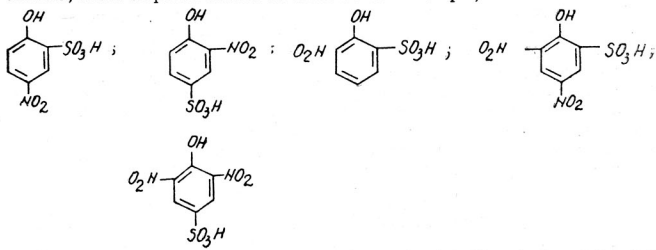
— măsurarea absorbanței în UV ;
— nitrarea acizilor fenol-sulfonici și a altor reactivi organici ;
— reducerea azotaților la azotiți, urmată de diazotare și cuplare ;
— reducerea azotaților pînă la amoniac și dozarea $NH_3$ ;

*Măsurarea absorbanței în UV.* La proba de apă se adaugă cantități egale de $H_2SO_4$ și HCl și se măsoară absorbanța soluției la 210 nm [48]. Examinarea densității optice se efectuează față de o probă martor în care azotații au fost descompuși în mediu acid cu Zn și Cu [49]. Ca probă martor se poate utiliza apa distilată la care s-au adăugat $H_2SO_4$ [50]. Interferența Interferența substanțelor organice se poate elimina cu mangal [51].

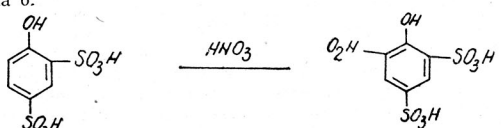
*Nitrarea acizilor fenol sulfonici.* Acizii fenol sulfonici formează cu azotații din probele de apă nitro-derivați de culoare galbenă, susceptibili de a fi fotometrați.

După metoda Grandval și Lajoux, proba de apă se evaporă pînă la uscare pe o baie de apă. La rezidiul sec, menținut la temperatura băii, se adaugă un amestec de fenol și acid sulfuric. Apoi se diluează cu apă, se alcalinizează cu amoniac și se fotometrează soluția la 410 nm.

Cercetătorii americani Chamont și Pratt au constatat că reacția nu este unitară, adică se poate forma un amestec între compușii :



Din această cauză ei au propus varianta : mai întîi se tratează fenolul cu acid sulfuric fumans (oleum) cînd rezultă sulfonarea fenolului în pozițiile 2 și 4, apoi după alcalinizarea soluției, nitrarea se va produce numai în poziția 6.



Modul de lucru : În capsule de porțelan identice se iau între 1 și 10 ml soluție etalon de $KNO_3$ (care conține 0,01 mg $NO_3^-$/ml) și după completare cu apă distilată pînă la 10 ml se evaporă pe baie de apă pînă la sec. După răcire rezidiile se tratează cu cîte 1 ml reactiv acid fenol-disulfonic (12 g fenol cristalizat se dizolvă în 144 g acid sulfuric concentrat, fiert în prealabil pentru eliminarea $NO_3^-$). Se omogenizează, prin amestecare cu bagheta de sticlă și după 20 minute se adaugă în fiecare capsulă 20 ml amoniac (1 : 1). Prin măsurarea absorbanței la 410 nm se trasează graficul de etalonare. La fel se procedează cu 10 ml probă de apă pentru analiză. Absorbanța msurată față de o soluție martor se raportează la graficul de etalonare. În calitate de martori se folosesc probe de apă, lipsite de azotați și tratate ca și celelalte probe.

*1-Naftil-4-sulfonatul de sodiu* s-a utilizat pentru determinarea unor cantități mici de $NO_3^-$ (sub 10 μg) din ape, extracte apoase de îngrășăminte sau din alte materiale. Se elimină anionul $Cl^-$ prin precipitare cu $Ag_2SO_4$, filtratul se decolorează cu mangal și apoi se evaporă la sec. Rezidiul se diluează, se tratează cu reactiv în $H_2SO_4$ și se supune examinării fotometrice [52].

*Difenilbenzidinsulfonatul de sodiu* a fost utilizat pentru determinarea a 5—100 mg $NO_3^-$/l în apele oceanice. Anionii $Cl^-$, $No_2^-$ și alții care se oxidează între 10—30°C nu interferă. Un volum de 3 ml probă de apă se acidulează cu 2,5 ml acid sulfuric concentrat, se adaugă o picătură de reactiv și se măsoară absorbanța, după 40 minute, la 566 nm [53, 54].

*Difenilanilina și difenilbenzidina,* separat [55] sau în amestec [56], se pot folosi pentru determinarea $NO_3^-$ din apele sărate.

*Brucina.* Reactivul formează compuși colorați cu ionul $NO_3^-$. Fadrus și Maly [57] studiază critic parametrii reacției cu brucină și arată că ionii comuni din apă au o interferență nulă sau foarte slabă. Pentru eliminarea interferenței materiei organice și a fierului bivalent, prin proba de apă se barbotează timp de 20 minute un curent de aer [58]. Brucina permite determinarea a 0,05—0,8 mg $NO_3^-$/l [59]. Prin automatizarea metodei cu brucină se pot efectua 100 de analize în intervalul de 7 ore cu o eroare de 0,01 mg/l [60, 61].

*2—6 Xylenol.* În vase conice de 150 ml se introduc între 0 și 3 ml soluție etalon care conține 5 mg de azot nitric/l (obținută din $KNO_3$). Se completează cu apă distilată pînă la 5 ml și se adaugă 15 ml soluție de acid sulfuric-sulfat de mercur proaspătă (158 ml $H_2SO_4$ concentrat se toarnă peste 42 ml soluție sulfat mercuric, preparat din 2 g $HgSO_4$+20 ml $H_2SO_4$ concentrat+400 ml apă distilată). După răcire într-o baie cu apă la temperatură joasă se adaugă cîte 1 ml de reactiv (1 g de 2—6 Xylenol în 100 ml acid acetic). Vasele cu soluții se țin timp de 30 minute într-un termostat la 35°C. După răcire la temperatura camerei, conținutul vaselor se transferă în pîlnii de separare numerotate. Vasele conice se spală cu cîte 80 ml apă distilată care se adaugă în pîlniile respective.

După răcire, se adaugă cîte 10 ml toluen, se agită 1 minut și după separare se elimină fazele apoase. Stratele organice se spală cu cîte 10 ml de apă distilată și din nou se elimină fazele apoase. Se adaugă cîte 20 ml NaOH 2 M, se agită 1 minut și se lasă în repaus 20 minute. În tija pîlniilor de separare se introduc tampoane de vată de bumbac hidrofil, se elimină primii ml de fază apoasă, apoi în următorii se examinează absorbanța la

432 nm, față de o probă martor cu 5 ml de apă distilată și tratată la fel ca celelalte probe. Se trasează curba de etalonare.

În mod identic se procedează cu 5 ml din proba de apă supusă analizei și absorbanța se raportează la curba de etalonare. Interferența clorurilor este eliminată de către sulfatul mercuric, iar cea a nitriților prin adăugare de 1 ml soluție de acid sulfamic (0,07 g acid sulfamic completat cu apă distilată pînă la 100 ml) [62].

*Alți reactivi colorimetrici:* acidul cromotropic [63] o-toluidina [64], indigocarminul [65], albastru de Nil A [66], albastru de metilen [67], neocuproina [68], salicilat de sodiu [69, 70], α-furildioxima în prezență de perrenat și $SnCl_2$ [71, 72], biantronil [73].

*Reducerea azotaților la azotiți.*

Multe metode de determinare a azotaților din ape se bazează pe reducerea acestora la azotiți, urmată de diazotare și cuplare. În final se măsoară absorbanța soluției obținute.

*Reducere cu hidrazină.* Hidrazina reduce ionii $NO_3^-$ la ioni $NO_2^-$ în prezența cuprului, drept catalizator. Hidrogenul sulfurat interferă în această reacție pentru că otrăvește catalizatorul.

Prin adăugarea unei cantități mai mari de catalizator și prin fierberea îndelungată a probei, influența $H_2S$ este diminuată [74].

Reducerea cu hidrazină și Cu se poate efectua în soluție alcalină, la 90°C. După răcirea soluției într-o baie de apă, se diazotează cu sulfamidă și se cuplează cu 1-naftiletilendiamină.

Cum reducerea se efectuează la $pH = 10—11$, pentru a preveni precipitarea hidroxizilor metalici, toți ionii metalici se elimină în prealabil cu rășini schimbătoare de ioni. Interferența $NO_2^-$ se elimină prin extracție prealabilă cu amestec : alcool isoamilic-$CCl_4$ [75].

Metoda originală de reducere cu hidrazină și cupru, urmată de diazotare cu *acid sulfanilic* și cuplare cu *α-naftilamină* [76] a fost automatizată [77]. Prin creșterea temperaturii soluției de la 20° la 70° C timpul de reducere a azotatului la azotit scade de la 24 ore la 15 minute.

Tot automatizat este și amestecul $NO_2^-$ și $NO_3^-$ [78]. Mai întîi se determină $NO_2^-$ prin diazotare-cuplare și după reducere cu hidrazină și cupru dintr-o probă separată de apă se efectuează din nou determinarea prin același procedeu diazotare-cuplare. Se pot determina 0,05—10 mg $NO_3^-$ sau $NO_2^-$/l.

La determinarea azotaților din ape s-a constatat că metoda prin reducere cu hidrazină conduce la rezultate mai mici față de metoda cu brucină, probabil datorită consumării hidrazinei de către impurități [79, 80]. În anumite situații hidrazina poate fi înlocuită cu *strichnină* [81].

*Reducerea cu Zn.* Anionul $NO_3^-$ din apele reziduale se reduce cu pulbere de Zn *în soluție acidă* concomitent cu diazotarea acidului sulfanilic. După filtrarea excesului de zinc se adaugă naftilamină pentru cuplare. Legea Beer se verifică pînă la 6,2 mg $NO_3^-$/l [82].

Reducerea se poate efectua și *în mediu alcalin* [83]. Azotații din apele sărate se reduc cu Zn în soluție amoniacală și în prezența catalizatorului *Mn(IV)* concomitent cu diazotarea sulfamidei. Reducerea este mai eficientă la aproximativ 10°C. După filtrare, cuplarea se efectuează în mediu

acid cu N-1-naftilendiamină. După reducerea $NO_3^-$ la $NO_2^-$ cu Zn, determinarea se poate efectua cu Rivanol [84].

*Reducerea cu Cd.* Proba de apă sărată se trece printr-o coloană cu cadmiu amalgamat cînd azotații se reduc la azotiți în proporție de 91%. Urmează diazotarea cu *sulfamidă*, cuplarea în soluție acidă cu *naftiletilendiamină* și măsurarea absorbanței la 543 nm. În condiții normale de temperatură și de concentrație în săruri, sulfurile și aciditatea nu deranjează determinarea [85]. Metoda se utilizează și pentru analiza apei potabile [86].

Într-un procedeu asemănător, proba de apă de izvor se tratează în prealabil cu $NH_4Cl+NH_4OH$ și apoi se trece prin tubul cu Cd amalgamat [87].

Brewer și Riley [88] tratează proba de apă cu EDTA la $pH = 6,5—7,0$ și apoi o trece printr-un tub cu pulbere de Cd. Diazotarea se efectuează cu sulfamidă, iar cuplarea cu N-naftiletilendiamină. Metoda fiind automatizată, cu un aparat de tip Tehnicon Auto-Analizor se pot efectua 30 de analize pe oră. Pentru 200 μg $NO_3^-$/l eroarea este de $\pm 1,6\%$.

După complexare cu *EDTA*, reducerea se poate efectua și cu granule de Cd cuprate [89].

*Reducere cu bacterii.* Pentru determinarea anionului $NO_3^-$ din ape se utilizează bacteria Nitrat Marin ca reducător. La probă se adaugă bacterie și acetat de sodiu și după sedimentarea bacteriei în exces prin centrifugare se determină $NO_2^-$ printr-o metodă cunoscută. Prin această metodă se pot determina 0,1—10 μg azotat nitric/l [90].

### 3.6.3.3. REDUCEREA AZOTAȚILOR LA AMONIAC

Azotații se reduc în probele de apă cu aliaj Devarda sau cu Al sub formă de pulbere, granule sau folii pînă la amoniac și apoi aceasta se determină printr-o metodă obișnuită.

Un volum de 100 ml probă de apă se tratează cu 2 ml NaOH 16% și se concentrează prin fierbere pînă la un volum de 20 ml, pentru a elimina amoniacul eventual prezent. Se adaugă cîteva folii de aluminiu, se astupă vasul cu un dop de cauciuc prin care trece un tub de culegere și amoniacul degajat în urma reducerii se prinde într-o eprubetă cu apă distilată, timp de 6 ore. Apoi amoniacul se determină volumetric sau printr-o altă metodă cunoscută.

### 3.6.3.4. METODE ELECTROMETRICE

*Determinare polarografică.* Anionul $NO_3^-$ se reduce cu un electrod picurător de Hg, în soluție slab acidă și în prezența ionului uranil [91]. Interferențe serioasă produc numai azotiții, dar aceasta se elimină prin adăugarea unei picături de soluție saturată de acid sulfamic sau azotiții se determină într-o probă separată prin altă metodă și ulterior prin calcul se corectează rezultatul determinării polarografice. Se pot determina 0,2 mg $NO_3^-$/l.

Azotații din ape se pot determina și prin titrare polarografică directă cu 2,4-fenol disulfonat [92].

*Determinare potențiometrică.* S-au construit electrozi selectivi pentru ionii $NO_3^-$ și aceștia se utilizează în analiza apelor, la temperatură constantă și în soluție tamponată. Metoda este criticată pentru faptul că nu

este precisă la peste 5 mg $NO_3^-$/l și interferă mulți ioni [93]. Totuși, în soluție tamponat la $pH = 3$, se elimină interferența clorurilor, nitriților și a substanțelor organice și se pot determina 2—500 p.p.m. de nitrați în apele dulci [94].

Abbott [95] arată că electrodul comercial selectiv pentru azotați nu este sensibil pentru variații între 0—100 micromoli de $NO_3^-$/l, în soluții cu salinitate între 0,153—15,32 g/kg.

Alți cercetători [96] sînt de părere că electrodul sensibil pentru ionii $NO_3^-$ poate fi utilizat pentru analiza de rutină a azotaților din apele de suprafață, dar rezultatele sînt mai joase și mai puțin precise față de metoda cu acidul fenoldisulfonic.

## 3.6.4. CIANURI

Prezența cianurilor în ape demonstrează un grad înaintat de poluare prin deversarea apelor utilizate în industria chimică anorganică (siderurgică) și organică (mase plastice).

Unele cianuri și în special acidul cianhidric liber se caracterizează printr-o stabilitate redusă în soluție, fapt ce impune analiza probelor imediat după recoltare sau conservarea acestora prin adăugare de hidroxizi alcalini.

### 3.6.4.1. SEPARAREA PRIN DISTILARE

*Distilarea cianurilor libere.* Prin tratarea probelor de apă cu acid clorhidric distilă acidul cianhidric, care se prinde într-o soluție de hidroxid de potasiu.

O probă de apă de 250 ml se introduce într-un balon de distilare cu capacitatea de 1 litru. Se adaugă HCl 10% pînă ce soluția va ajunge la $pH \approx 5$. Se astupă balonul cu o pîlnie capilară care să permită pătrunderea aerului în interiorul balonului. Începe încălzirea balonului și HCN se barbotează prin 50 ml KOH 2%. Se oprește încălzirea cînd volumul soluției din balonul de distilare a scăzut cu aproximativ 1/5. Soluția în care a fost culeș HCN se aduce cu hidroxid de potasiu la $pH = 11$ și apoi la un volum cunoscut. Urmează dozarea volumetrică, colorimetrică sau electrometrică.

*Distilarea cianurilor totale.* 500 ml probă de apă se introduc într-un balon de distilare cu capacitatea de 1 litru. Se adaugă volumul necesar de $H_2SO_4$ conc. pentru potrivirea $pH$-ului la valoarea 5 (aproximativ 25 ml), 20 ml $HgCl_2$ 7% și 10 ml $MgCl_2$ 33%. Se începe încălzirea și prin intermediul unui refrigerent distilatul se prinde în hidroxid alcalin. Distilarea este facilitată de atașarea unei pîlnii capilare la vasul de distilare (pentru pătrunderea controlată a aerului) și a unei trompe de vid după vasul de absorbție cu hidroxid. Este de la sine înțeles că legăturile instalației de distilare trebuiesc efectuate prin șlifuri, scăpările de acid cianhidric fiind foarte periculoase. Este suficient dacă distilarea se continuă timp de o oră.

Gafițeanu și Mărculescu [97] descriu o aparatură simplă pentru distilarea preliminară și antrenarea cu aer a acidului cianhidric din apele de suprafață. În lucrare se arată condițiile pentru descompunerea cianurilor simple și complexe.

Determinarea cianurilor este deranjată de multe substanțe, care trebuiesc eliminate înainte de distilare :

— Ionii $S^{2-}$ se precipită cu Pb $(CH_3COO)_2$, la $pH = 11$ și se elimină prin filtrare.

— Acizii grași se extrag cu hexan sau cloroform, la $pH = 6—7$.

— Substanțele oxidante se reduc prin titrare cu tiosulfat în prezența hîrtiei indicatoare iodamidonate.

— Fenolii se tratează cu apă de brom și se elimină prin filtrare iar coloranția bromfenolilor dispare prin tratare cu acid arsenios.

— Tiocianații care trec în distilat se extrag cu eter izopropilic și apoi se reextrag în hidroxid alcalin, în vederea determinării lor cantitative.

### 3.6.4.2. METODE VOLUMETRICE

O cotă parte din distilat (50 ml) se aduce într-un vas de titrare. Se controlează $pH$-ul și dacă nu are valoarea 11 se aduce la această valoare prin adăugare de hidroxid alcalin. Se adaugă 0,5 ml soluție de p-dimetilaminobenziliden-rodamină 0,02% în acetonă și se titrează cu soluție de *$AgNO_3$ N/10* pînă la apariția unei tente de coloranție roz. Fie $V$ mililitri $AgNO_3$ utilizat, raportat la întreaga cantitate de distilat.

$$\text{mg } CN^-/l = V \times 5{,}2 \times \frac{1000}{n}$$

în care $n$ este volumul în mililitri de probă de apă luată în analiză.

Date referitoare la titrarea cu $AgNO_3$ se găsesc și în lucrarea [98].

Cianurile din apele industriale și reziduale se pot determina și prin titrare cu *$NiSO_4$* în prezența indicatorului murexid [99].

### 3.6.4.3. METODE COLORIMETRICE

*Piridină și benzidină.* Metoda se bazează pe reacția dintre ionii $CN^-$ și piridină-benzidină, în mediu acid.

O cotă parte din distilat (50 ml) se transferă într-o pîlnie de separare și se aduce cu acid fosforic (5%) pînă la $pH$ 6—7, în prezența indicatorului roșu de metil. Se tratează cu 3 ml apă de brom 0,5% în acid clorhidric diluat, se agită 1 minut și apoi soluția galbenă se decolorează adăugînd cu picătura acid arsenios 2% (preparat din $As_2O_3$ sau arsenit de sodiu la fierbere). În felul acesta se elimină excesul de brom. Se tratează apoi cu 25 ml alcool butilic normal sau izoamilic și 5 ml reactiv proaspăt (50 ml soluție de piridină 25% în HCl 0,25 M și 5 ml clorhidrat de benzidină 2% în HCl 0,025 M). Se agită puternic și se așteaptă 20 minute pentru terminarea reacției. Se examinează absorbanța la 490 nm și se raportează la un grafic de etalonare trasat între 0,001—0,015 mg $CN^-$.

Boye [100] utilizează aceeași reactivi dar aduce unele modificări procedeului de distilare : proba de apă se acidulează cu acid citric, iar acidul cianhidric este antrenat cu un curent de $N_2$.

Într-un alt procedeu [101] ionul $CN^-$ din complecșii de cianuri și sulfocianuri se izolează cu rășina Amberlite-400, forma $OH^-$. După eluare cu $KNO_3$ 1%, $CN^-$ se determină colorimetric cu piridină și pirazolonă.

*Piridină și pirazolonă.* Cloramina T transformă cianurile libere în clorură de cianogen care reacționează cu piridina pentru a forma aldehida glutaconică. Aceasta formează cu 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă un complex de culoare albastră.

Într-o pîlnie de separare se introduce o parte alicotă din distilat, 50 ml de eter izopropilic și 2 ml de acid acetic. Faza apoasă se aruncă, iar stratul organic se spală de două ori cu acid acetic 5%. Acidul cianhidric din faza organică se reextrage în fază apoasă prin două spălări succesive cu cîte 30 ml NaOH 1 N și soluția se aduce la *p*H 5,5—6.

Doi mililitri din această soluție se tratează cu 2 ml soluție tampon (50 ml acetat de sodiu 10%+acid acetic 10% pînă la *p*H 5,5) și 1 ml cloramină *T* 1%. După exact 1 minut se adaugă 2 ml soluție de reactiv (4 g din 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă+0,08 g bis-pirazolonă+piridină pînă la 100 ml). Se completează la 100 ml cu apă distilată și se așteaptă 20 minute pentru ca virarea soluției de la roz la albastru să atingă maximul de intensitate. Absorbanța se examinează la 620 nm față de o probă martor tratată în aceleași condiții și se raportează la o curbă de etalonare, trasată între 0 și 0,1 mg $CN^-$/l.

Pentru trasarea curbei de etalonare se cîntăresc 2,51 g KCN și se aduc la 1 000 ml cu apă distilată. 1 ml din această soluție se diluează într-un balon de 500 ml cu apă distilată (soluția diluată nu este stabilă și deci se prepară proaspăt pentru fiecare etalonare). Din această soluție se pipetează 1, 2, 4 ... 50 ml și lucrînd ca mai sus, se obține absorbanța corespunzătoare pentru 0,002 ; 0,004 ; 0,008 ... 0,1 mg CN /l.

Reactivul Bis-pirazolonă se prepară dizolvînd la cald 17,4 g de 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă în 100 ml alcool etilic 96%. Se adaugă 25 g de fenilhidrazină proaspătă și se distilă cu reflux, timp de 4 ore. Precipitatul de bis-pirazolonă se filtrează la cald, se spală cu mult alcool etilic 96% și cu eter și se usucă la etuvă, la 37°C.

Pentru determinarea colorimetrică a cianurilor din ape se mai utilizează : Cloramină T și 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă [102], Cloramină *T* și *acidul barbituric* [103, 104], *Acidul sulfanilic* și acidul barbituric [105], *Acidul picric* [106].

Cu un Autoanalizor [107] se pot determina spectrofotometric 0,5—40 p.p.m. $CN^-$ în ape de diferite proveniențe.

### 3.6.4.4. ALTE METODE

*Determinare electrometrică.* Miller și al. [108] folosesc răspunsul spontan și direct al electrodului rotator de aur față de ionul CN în soluții de LiOH și utilizează această proprietate pentru determinarea unor concentrații foarte mici de cianuri în ape. Un procedeu asemănător a fost folosit pentru determinarea ionului CN din ape reziduale [109].

Electrozii-ioni selectivi dau posibilitatea determinării unor concentrații mici (270 μg—270 mg/l) de cianuri din ape. Efectuînd determinarea după separarea prin distilare se elimină interfrecvența clorurilor și sulfurilor [110].

Cianurile din ape se pot determina și printr-o metodă polarografică indirectă [111]. După separarea prin distilare și colectare în hidroxid de

sodiu la soluție se adaugă un exces cunoscut de Cu(II). Apoi cuprul necomplexat se determină polarografic.

*Determinarea gaz-cromatografică.* Prin proba de apă se barbotează un curent de aer, vaporii antrenați și care conțin HCN, sînt captați într-un dispozitiv rece și injectați într-un gaz-cromatograf echipat cu un detector de flacără ionizantă. După 30 minute de la colectare, se pot analiza în 5 minute concentrații mici de acid cianhidric (sub 1 μg/l) [112].

*Studii critice.* Cianurile complexe din apă se pot diferenția între ele [113]. Complecșii cu Zn, Cd, Ni, Cu(II) distilă ca HCN la *p*H 5,2—5,5. Cianura complexă de Cu(I) se oxidează cu $K_2CrO_4$ la Cu(II) și apoi distilă ca mai sus. Prin adăugare de acetat de zinc se conservă HCN din fero- și fericianuri.

La determinarea cianurilor din apele de spălare ale cocsului metalurgic, în procedeul de distilare se folosește CuCl drept catalizator și se precizează că metoda cu benzidină-piridină duce la rezultate foarte bune [114].

Mirsch [115, 116] recenzează metodele volumetrice și colorimetrice importante pentru determinarea ionului $CN^-$ în apele de suprafață și în apele reziduale. De asemenea discută limitele de toxicitate ale cianurilor complexe de Hg, Ag, Fe, Cu, Ni, Cd și Zn și efectuează un studiu privind separarea complecșilor toxici de cei netoxici.

### 3.6.5. ALȚI COMPUȘI CU AZOT

*Fero și fericianurile.* Se descompun în procesul de distilare și HCN captat în soluție alcalină și se determină printr-o metodă cunoscută [117].

*Cianații.* Inițial, prin fierbere cu alcalii se elimină amoniacul. Apoi ionul $CNO^-$ hidrolizează în mediu acid (*p*H $< 6$) pentru a forma amoniac, care se distilă și se determină [118].

*Tiocianații.* În general se găsesc în cantități mici în probele de apă. Obișnuit se determină colorimetric pe baza reacției care o dau cu sărurile de fier trivalent.

Într-un tub colorimetric se introduc 50 ml probă de apă filtrată și se tratează cu 0,5 ml HCl 0,1 N și cu 0,5 ml $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ 1%. Se agită. Într-un alt tub colorimetric se introduc 49 ml apă distilată; 0,5 ml HCl 0,1 N; 0,5 ml $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ 1% și cu picătura soluție etalon de tiocianat de potasiu (care conține 0,1 mg $SCN^-$/ml, proaspăt preparată prin cîntărire și diluare) pînă la o intensitate a colorației egală cu cea din primul tub. Dacă $V$ este volumul soluției de $SCN^-$ utilizat:

$$\text{mg } SCN^-/l = V \times 0{,}1 \times 20$$

Ionul $SCN^-$ se poate determina și în probele de apă bogate în fenoli [119].

La proba de apă se adaugă un exces de $PbCO_3$ pentru a precipita sulfurile. Se potrivește *p*H-ul filtratului la o valoare convenabilă și se adaugă $(NH_4)_2SO_4 - Ge(SO_4)_2$ pentru a precipita cianurile. După filtrare, soluția se decolorează cu persulfat de sodiu și la fierbere se adaugă o sare de cupru. Precipitatul de CuSCN se filtrează și se spală. După dizolvare cu $HNO_3$, se adaugă alaun feric și soluția roșie se titrează cu $AgNO_3$ 0,05 N pînă la decolorare.

Tiocianații și cianurile se transformă în CNBr prin adăugarea apei de brom. Apoi CNBr se determină prin metoda gaz-solid cromatografic cu detector de captură electronică [120].

*Cianamida de calciu.* Formează cu pentacianoaminoferatul [121] un complex roșu, care absoarbe la 530 nm.

*Triclorura de azot.* Pentru determinarea $NCl_3$ în probele de apă se utilizează reacția de culoare cu N-N'-dietil-p-fenilendiamina [122, 123].

*Hidroxilamina.* Se poate analiza în apele sărate prin oxidare la nitrit și apoi diazotare [124].

## BIBLIOGRAFIE


1. Atkinson, L. P. : Anal. Chem., 44, 885 (1972).
2. Crosby, N. T. : Analyst, 93, 406 (1968).
3. Dudova, M. Ya. : Tr. Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Gidrogeol. i Inzh. Geol., Sb., 19, 163 (1963) ; CA., 58, 6568 f (1963).
4. Gertner, A. ; Grdinic, V. : Acta Pharm. Yugoslav., 15, 209 (1965) (Croat.) CA., 64, 15574 f (1966).
5. Povoledo, D. : Chem. Environ. Aquatic Habitat, Proc. IBP (Int. Biol. Programme) — Symp., 1966, 144 (1967) ; CA., 70, 40567 s (1969).
6. Mc. Daniel, W. H. ; Hemphill, R. N. ; Donaldson, W. T. : Automat. Anal. Chem., Technicon Symp., 3 rd, 1967, 1, 363 (1968).
7. Acuna, M. S. I. : Rev. Obras Sanit. Nacion (Buenos Aires) 25, 209 (1961) ; CA., 57, 14431 g (1962).
8. Tetlon, J. A. ; Wilson, A. L. : Analyst, 89, 453 (1964).
9. O'Brien, J. ; Fiore, J. : Tech. Eau (Brussels), 242, 37 (1967) ; CA., 67, 14689 b (1967).
10. Rossum, J. R. ; Villarruz, P. A. : J. Am. Water Works Assoc., 55, 657 (1963).
11. Emmet, R. T. : Anal. Chem., 41, 1648 (1969).
12. Solorzano, L. : Limnol. Oceanogr., 14, 799 (1969).
13. Manabe, T. : Nippon Suisan Gakkaishi, 35, 897 (1969) ; CA., 72, 47242 g (1970).
14. Datsko, V. G. ; Kaplin, V. T. : Sovrem. Metody Analiza Prirodn. Vod., Akad. Nauk SSSR, 1962, p. 118 ; Ca., 58, 9957 d (1963).
15. Kaplin, V. T. ; Fesenko, N. G. : Sovrem. Metody Analiza Prirodn. Vod., Akad. Nauk SSSR, 1962, p. 123 ; CA., 58, 9957 b (1963).
16. Diggens, A. A. ; Meredith, W. D. : Meas. Contr., 4, T48 (1971) ; CA., 75, 25 108 c (1971).
17. Newell, B. ; Dal Pont, G. : Nature, 203, 36 (1964).
18. Newell, B. S. : J. Marine Biol. Assoc. U. K., 47, 271 (1967).
19. Lazrus, A. ; Lorange, E. ; Lodge, J. P., Jr. : Advan. Chem., 73, 164 (1968).
20. Roskam, R. Th. ; Langen, D. de. : Anal. Chim. Acta, 30, 56 (1964).
21. Richards, F. A. ; Kletsch, R. A. : Recent Res. Fields Hydrosphere, Atmosphere Nucl. Geochem. 1964, p. 65.
22. Konnov, V. A. : Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk SSSR, 79, 11 (1965) ; CA., 64, 3203 h (1966).
23. Yoshida, Y. : Nippon Suisan Gakkaishi, 33, 343 (1967) ; CA., 71, 15909 t (1969).
24. Francirek, E. ; Fuchs, P. ; Ruzickova, L. : Vodni Hospodarstvi, 17, 547 (1967) ; CA., 69, 21817 m (1968).

25. Albert, D. K.; Stoffer, R. L.; Oita, I. J.; Wise, R. H.: Anal. Chem., 41, 1500 (1969).
26. Barica, J.: J. Fish. Res. Bd. Can., 28, 759 (1971); CA., 75, 101149 (1971).
27. Goodfellow, J. G.; Webber, H. M.: Analyst, 97, 95 (1972).
28. Beckett, M. J.; Wilson, A. L.: Water Res., 8, 333 (1974); CA., 81, 54222 q (1974).
29. Gilbert, T. R.; Clay, A. M.: Anal. Chem., 45, 1757 (1973).
30. Justatowa, J.: Chem. Anal. (Warsaw), 8, 41 (1963); CA., 61, 6395 e (1964).
31. Goodman, B. L.: Water Sewage Works, 110, 27 (1963).
32. Dey, A. P.: J. Proc. Inst. Chemists (Insia), 37, 249 (1965) (Engl.); CA., 64, 9432 a (1966).
33. Peach, S. M.: Analyst, 86, 757 (1961).
34. Crosby, N. T.: Proc. Soc. Water Treat. Exam., 16, 51 (1967).
35. Bagdasarov, K. N.; Kovalenko, P. N.; Ivakhnenko, P. N.; Chumak, S. V.: Elektrokhim. Opt. Metody Anal. Stochnykh Vod Elektrolit., 1967, p. 206; CA., 70, 31478 (1969).
36. Dabrowska, D.; Hernas, K.: Gdansk. Tow. Nauk., Rozpr. Wydz. 3, 5, 29 (1968); CA., 71, 116422 (1969).
37. Podberezskaya, N. K.: Issled. Razrab. Fotometrich. Metod. Opred. Mikrokolichstr Elem. Miner. Syr'e, 1967, p. 105; CA., 70, 109062 t (1969).
38. Ghimicescu, C.; Dorneanu, V.: Talanta, 19, 1474 (1972).
39. Bhuchar, V. M.; Amar, V. K.: Indian J. Technol., 10, 433 (1972); CA., 78, 168134 f (1973).
40. Brezonik, P. L.; Lee, G. F.; Air Water Pollution, 10, 549 (1966).
41. Jenkins, D.: Advan. Chem., 73, 265 (1968).
42. Fraga, F.: Invest. Pesquera, 30, 603 (1966); CA., 66, 22060 j (1967).
43. Sarudisen, I.: Elelmiszervizsgalati Kozlem., 14, 47 (1968); CA., 71, 15914 r (1969).
44. Sarudi, I.: Gesundh.-Ing., 89, 86 (1968); CA., 69, 45946 d (1968).
45. Quon, E.; Lagvankar, A. L.: Air Water Pollution, 9, 487 (1965).
46. Ceaușescu, D.; Sîrbu, A.: Chim. Anal. (București), 2, 187 (1972).
47. Bodine, A. B.; Ianzen, J. J.: J. Dairy Sci., 56, 1472 (1973); CA., 80, 40858 u (1974).
48. Armstrong, F. A. J.: Anal. Chem., 35, 1292 (1963).
49. Navone, R.: J. Am. Water Works Assoc., 56, 781 (1964).
50. Navone, R.: Ibid., 59, 1193 (1967).
51. Sobota, J.: Gaz, Woda Tech. Saint., 44, 138 (1970); CA., 73, 28604 f (1970).
52. Makitie, O.: Ann. Agr. Fenniae, 2, 159 (1963); CA., 60, 11377 f (1964).
53. Yen, L.: Hai Yang Yu Hu Chao, 5, 115 (1963); CA., 60, 3871 a (1964).
54. Konnov, V. A.: Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk SSSR, 54, 123 (1962); CA., 58, 7720 a (1963).
55. Ostrowski, S.; Nowak, J.: Gdanskie Towarzyst. Nauk. Wydział Nauk Mat. Przyrodniczych. Rozprawy Wydzialu III-1, 107 (1964) (Polish); CA., 64, 15578 a (1966).
56. Hsiung, H. H.: Hai Yang Yu Hu Chao, 7, 113 (1965) (Chin.); CA., 63, 12872 g (1965).
57. Fadrus, H.; Maly, J.: Z. Anal. Chem. 202, 264 (1964).
58. Roșca, G.; Vasilescu, E.: Rev. Chim. 11, 241 (1960).
59. Jenkins, D.; Medsker, L. L.: Anal. Chem. 36, 610 (1964).
60. Kahn, L.; Brezenski, F. T.: Environ. Sci. Technol. 1, 488 (1967).
61. Ibid., 1, 492 (1967).

62. Andrews, D. W. W. : Analyst, 89, 730 (1964).
63. West, P. W. ; Ramachandran, T. P. : Anal. Chim. Acta, 35, 317 (1966).
64. Macejunas, A. : J. Amer. Water Works Assoc., 59, 1190 (1967).
65. Rapp.-Sik, S. : Magy. Allami Foldt. Int. Evi Jelentese, 1957/8, 377 (1961) ; CA., 57, 14895 g (1962).
66. Pokorny, G. ; Likussar, W. : Anal. Chim. Acta, 42, 253 (1968).
67. Kim, Y. S. ; Yim, K. Y. ; Lee, K. S. : Kungnip Kongop Yonguso Pogo, 15, 146 (1965) ; CA., 68, 16002 s (1968).
68. Yamamoto, Y. ; Okamoto, N. ; Tao, E. : Nippon Kagaku Zasshi, 89, 399 (1968) ; CA., 69, 15948 p (1968).
69. Kanno, S. ; Fukui, S. ; Kaneko, M. : Eisei Kagaku, 14, 24 (1968) ; CA., 69, 5119 e (1968).
70. Mărculescu, V. : Stud. Prot. Epurarea Apelor, 15, 127 (1971).
71. Bloomfield, R. A. ; Guyon, J. C. ; Murmann, R. K. : Anal. Chem. 37, 248 (1965).
72. Bloomfield, R. A. ; Guyon, J. C. ; Murmann, R. K. : J. Am. Water Works Assoc., 57, 935 (1965).
73. Nawratil, B. ; Marcantonatos, M. ; Monnier, D. : Anal. Chim. Acta, 68, 217 (1974).
74. Williams, P. M. ; Coole, A. R. : Limnol. Oceanogr. 7, 322 (1963).
75. Fishman, M. J. ; Skougstad, M. W. ; Scarbro, G. F., Jr. : J. Am. Water Works Assoc. 56, 633 (1964).
76. Mullin, J. B. ; Riley, J. P. : Anal. Chim. Acta, 12, 464 (1955).
77. Henriksen, A. : Analyst, 90, 83 (1965).
78. Kamphake, L. J. ; Hannah, S. A. ; Cohen, J. M. : Water Res., 1, 205 (1967).
80. Ibid., p. 492.
81. Dal Pont, G. Newell, B. ; Staniforth, J. : Australian J. Marine Freswater Res. 14, 37 (1963) ; CA., 59, 15029 a (1963).
82. Edwards, G. P. ; Pfafflin, J. R. ; Schwartz, L. H. ; Lauren, P. M. : J. Water Pollution Control Federation, 34, 1112 (1962).
83. Chow, T. J. ; Johnstone, M. S. : Anal. Chim. Acta, 27, 441 (1962).
84. Babkin, M. P. : Gidrokhim. Mater., 47, 157 (1968) ; CA., 70, 60701 j (1969).
85. Merris, A. W. ; Riley, J. P. : Anal. Chim. Acta, 29. 272 (1963).
86. Grasshoff, K. : Kiel Meresforsch. 20, 5 (1964) ; CA., 61, 11765 c (1964).
87. Grasshoff, K. : Inst. Meereskunde Univ. Kiel, 20, 5 (1964).
88. Brewer, P. G. ; Riley, J. P. : Deep. Sea. Res. Oceanog. Abstr. 12, 765 (1965) ; CA., 64, 17250 e (1966).
89. Wood, E. D. ; Armstrong, F. A. J. ; Richards, F. A. ; J. Marine Biol. Assoc. U. K., 47, 23 (1967) ; CA., 67, 36301 w (1967).
90. Yoshida, Y. : Nippon Suissan Gakkaishi, 33, 348 (1967) ; CA., 71, 15910 m (1969).
91. Frazier, R. E. : J. Am. Water Works Assoc. 55, 624 (1963).
92. Henrioul, F. : Rev. Ferment. Ind. Aliment. 18, 51 (1963) ; CA., 61, 1171 b (1964).
93. Bunton, N. G. ; Crosby, N. T. : Water Treat. Exam., 18, 338 (1969) ; CA., 72, 114755 s (1970).
94. Milham, P. J. ; Awad, A. S. ; Paull, R. E. : Bull, J. H., Analyst, 95, 751 (1970).
95. Abbott, W. : J. Miss. Acad. Sci., 14, 11 (1969).
96. Keeney, D. R. ; Byrnes, B. H. ; Genson, J. J. : Analyst, 95, 383 (1970).
97. Gafiţeanu, M. ; Mărculescu, V. : Hidroteh. Gospodărirea Apelor Meteorol., 12, 38 (1967).
98. Mertens, H. : Gas-Wasserfach, 110, 349 (1969) ; CA., 70, 108977 h (1969).
99. Dolhanskaya, Yu. B., Edelman, I. I. : Koks Khim., 8, 37 (1969) ; CA., 71, 104994 j (1969).

100. Boye, E. : Gas-Wasserfach, 105, 1393 (1964) ; CA., 62, 5055 f (1965).
101. Hissel, J. ; Cadot-Dethier, M. : Tribune Cebedeau (Centre Belge Etude Doc. Eaux), 18, 272 (1965) ; CA., 63, 16028 h (1965).
102. Bahensky, V. ; Korose Ochrana Mater., 1, 106 (1963) ; CA., 64, 19179 d (1966).
103. Abbott, D. C. : Proc. Soc. Water Treat. Exam., 13, 154 (1964).
104. Montgomery, H. A. C. ; Gardiner, D. K. ; Gregory, J. G. G. : Analyst, 94, 284, (1969).
105. Lure, Yu. Yu. ; Panova, V. A. : Nauchn. Soobshch. Vses. Nauchn., Issled. Inst. Vodosnabzh., Kanaliz., Gidrotehn. Sooruzh. i Inzh. Gidrodeol, Ochistka Prom. Stochn. Vod. Moskow 1963, p. 31 ; CA., 61, 14342 (1964).
106. Zika, Z. : Koroze Ochr. Mater. 13, 20 (1969) ; CA., 71, 53311 z (1969).
107. Casapieri, P. ; Scott, R. ; Simpson, E. A. : Anal. Chim. Acta, 49, 188 (1970).
108. Miller, G. W. ; Long, L. E. ; George, G. M. ; Sikes, W. L. : Anal. Chem. 36, 980 (1964).
109. Berndt, T. : Acta IMEKO (Int. Messtech. Konf.), 1967, 3, 289 (1968) ; CA., 71, 42025 h (1969).
110. Collombel, C. ; Durand, J. P. ; Bureau, J. ; Cotte, J. : J. Eur. Toxicol., 3, 291 (1970) ; CA., 74, 74408 p (1971).
111. Bark, L. S. ; Lim, B. S. : Water Res., 7, 1209 (1973) ; CA., 79, 87140 y (1973).
112. Claeys, R. R. ; Freund, H. : Environ. Sci. Technol., 2, 458 (1968).
113. Bucksteeg, W. ; Kalweit, G. ; Dietz, F. ; Z. Anal. Chem. 200, 54 (1964).
114. Gonter, C. E. ; Schmitt, J. W. : Am. Chem. Soc., Div. Waste Water Chem, Preprints, 1963, p. 17.
115. Mirsch, E. : Fortschr. Wasserchem. Ihrer Grenzgeb., 1, 120 (1964) ; CA., 67, 36190 j (1967).
116. Ibid., 2, 120 (1965) ; CA., 68, 15917 g (1968).
117. Mrkva, M. : Vodni Hospodarstvi, 15, 22 (1965) ; CA., 63, 5371 h (1965).
118. Lure, Yu. Yu. ; Panova, V. A. : Gidrokhim. Mater., 41, 49 (1966) ; CA., 66, 58754 c (1967).
119. Mrkva, M. ; Mica, J. : Fenplove Odpadni Vody, 1962, p. 58 (Czech.) ; CA., 62, 3794 h (1965).
120. Nota, G. ; Palombari, R. : J. Chromatogr. 84, 37 (1973).
121. Novak, V. ; Hruska, H. : Vodni Hospodarstvi, 17, 216 (1967) ; CA., 67, 93848 d (1967).
122. Palin, A. T. : J. Amer. Water Works Assoc., 60, 847 (1968).
123. Palin, A. T. : Proc. Soc. Water Treat. Exam., 16, 127 (1967).
124. Fiadeiro, M. ; Solorzano, L. : Strikland, J. D. H., Limnol. Oceanogr., 12, 555 (1967).

## 3.7. COMPUȘII FOSFORULUI, ARSENULUI ȘI STIBIULUI

### 3.7.1. FOSFORUL DIN FOSFAȚI ȘI POLIFOSFAȚI

În ape, fosforul se află în mare majoritate sub formă de fosfați. Aceștia provin prin dizolvarea unor minerale și atunci sînt însoțiți de anionul fluor sau prin poluarea apelor cu îngrășăminte chimice, detergenți alcalini, scurgeri de la instalațiile sanitare etc.

O apă potabilă nu trebuie să conțină mai mult de 5 mg $PO_4^{3-}$/litru, exprimat în $P_2O_5$. Conținuturi mai mari de fosfați pot să constituie un indiciu prețios asupra poluării de origine animală, mai ales dacă se corelează cu dezvoltarea faunei microbiene.

Datorită unor alge sau microorganisme consumatoare de fosfor, pînă la efectuarea analizei se impune conservarea probelor de apă. Dintre metodele de conservare prin depozitare la 4°C, depozitare la 4°C cu adăugare de cloroform, depozitare la 4°C cu adăugare de săruri mercurice, depozitare la —10°C și depozitare la —10°C cu adăugare de săruri mercurice, ultima trebuie preferată [1].

Majoritatea metodelor de determinare a fosfaților din ape se bazează pe proprietatea ionului $PO_4^{3-}$ de a reacționa cu molibdatul de amoniu, în mediu puternic de acid azotic.

$$H_3PO_4 + 12\,(NH_4)_2MoO_4 + 21\,HNO_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (NH_4)_3\,[P(Mo_3O_{10})_4] + 21\,HN_4NO_3 + 12\,H_2O$$

Reacție asemănătoare cu acidul fosforic este dată și de acidul silicic și deci, în prealabil acesta trebuie insolubilizat și separat.

Precipitatul galben de fosfomolibdat de amoniu se poate analiza gravimetric, volumetric după dizolvare în soluții de hidroxizi sau colorimetric după reducere cu : clorură stanoasă, acid ascorbic etc., la albastru de molibden.

Datorită faptului că în ape cantitatea de fosfați este mică, metodele *gravimetrice* sînt foarte rar utilizate.

### 3.7.1.1. METODE VOLUMETRICE

Se utilizează numai în cazurile în care apele sînt puternic poluate, adică conțin cantități mari de fosfați.

O probă de 100 ml de apă filtrată se aduce la fierbere și se tratează prin agitare cu 150 ml soluție de reactiv (43 g $NH_4NO_3$ + 42 g acid citric + + 54 g molibdat de amoniu + apă pînă la 1 l și după dizolvare se toarnă peste 450 ml $MNO_3$ 1 : 1). Se fierbe 2—3 minute și după sedimentarea precipitatului se filtrează prin creuzet cu masă filtrantă și se spală cu $KNO_3$ 1%.

Creuzetul cu precipitat se transferă într-un pahar și se dizolvă cu un volum cunoscut de NaOH 0,25 N. Excesul de hidroxid se titrează cu $HNO_3$ 0,25 N, în prezența indicatorului roșu de metil. Prin diferență se află volumul ($V$) al soluției de NaOH necesar dizolvării precipitatului.

$$\text{mg } PO_4^{3-}/\text{l} = V \times \frac{1000}{100} \times 1{,}033$$

în care 1,033 este echivalentul ionului $PO_4^{3-}$.

### 3.7.1.2. METODE COLORIMETRICE

Sînt cel mai frecvent utilizate și se bazează pe diferiți reactivi.

*Molibdatul de amoniu.* O probă de 40 ml de apă se evaporă la sec într-o capsulă de porțelan. Acidul silicic se insolubilizează prin tratarea

reziduului cu 10 ml $HNO_3$ 5% și evaporare la sec. Se repetă reluarea și evaporarea la sec cu $HNO_3$. Reziduul se reia cu apă distilată și cîteva picături de $H_2SO_4$ și se filtrează printr-un filtru dens într-o eprubetă gradată. Se transferă într-un vas conic de 150 ml astfel ca filtratul împreună cu apa de spălare să fie adus la un volum de 40 ml. Apoi se procedează ca în cazul stabilirii graficului de etalonare și se raportează la acesta.

Pentru stabilirea graficului de etalonare, într-o serie de vase conice de 150 ml numerotate se introduc între 0 și 4 ml soluție etalon cu concentrația de 1 mg $PO_4^{3-}$/l (1,431 g $KH_2PO_4$ uscat la 100°C se dizolvă într-un litru de apă, apoi 1 ml din această soluție se aduce la 1 000 ml cu apă distilată). Se adaugă apă distilată astfel ca în fiecare vas conic să se găsească un volum de 40 ml soluție. Se adaugă 4 ml reactiv sulfomolibdenic (10 g molibdat de amoniu se dizolvă prin agitare în 100 ml apă distilată, apoi soluția se toarnă peste 300 ml $H_2SO_4$ 1 : 1) și cîte 0,1 g acid ascorbic.

Soluțiile din vasele conice se aduc la fierbere, timp de 1 minut și după răcire se transferă în pîlnii de separare, unde se extrage de două ori cu cîte 5 ml de solvent (alcool isobutilic). Fazele organice reunite (10 ml) se limpezesc prin adăugarea a 0,5 ml alcool etilic. Se examinează absorbanța la 608 nm față de proba martor (40 ml apă distilată tratată ca și celelalte probe) și se trasează graficul de etalonare, luînd în abscisă concentrațiile $PO_4^{3-}$ în mg/l. Dacă volumul probei de apă analizate a fost de 40 ml, cunoașterea absorbanței conduce direct la cantitatea de anioni $PO_4^{3-}$ în mg/l.

Atunci cînd probele de ape sînt bogate în fosfați, în mersul analizei nu mai este necesară concentrarea prin extracție în alcool isobutilic.

Într-o notă publicată recent [2], complexul fosfomolibdat este redus cu *acid ascorbic* în prezența antimoniului și apoi se efectuează extracția albastrului de molibden într-un amestec de solvenți : *alcool isobutilic și benzen* (1 : 1). Prin măsurarea absorbanței la 690 nm se pot determina 0,1 μg P/l.

Jones [3] arată că pentru determinarea fosforului anorganic în apele sărate, metoda Murphy și Riley [4] conduce la rezultate atît de bune încît merită să fie standardizată. Pentru aceasta, la proba de apă se adaugă o cantitate de reactiv (molibdat de amoniu + acid ascorbic + emetic + $H_2SO_4$ dil.) proaspăt preparat și după 10 minute se măsoară absorbanța complexului albastru, sau se compară cu o serie de soluții etalon [5].

Complexul fosfomolibdat se poate reduce și cu *clorură stanoasă*. Metoda a fost utilizată pentru determinarea fosforului în apele din lacurile continentale [6, 7].

Pentru determinarea particulelor solide de fosfor din apele marine se procedează astfel : se filtrează 1 litru probă de apă prin hîrtie de filtru, filtrul se usucă și se arde pe un fir de platină în atmosferă de oxigen. Apoi fosfatul se colectează de pe firul de platină în soluție, se precipită cu molibdat de amoniu și se reduce cu clorură stanoasă [8].

Olsen [9] arată că reducerea cu acid ascorbic elimină interferența substanțelor organice și deci este mai avantajoasă față de reducerea cu clorură stanoasă.

Concentrații mici (0,5—10 mg/l) de fosfați în apele reziduale sau poluate se pot determina prin măsurarea absorbanței soluției galbene de fosfomolibdat cu un Autoanalizor Tehnicon [10].

Comparînd cinci metode diferite pentru determinarea fosforului anorganic din apa oceanică [11], cele mai bune rezultate s-au obținut utilizînd metoda cu albastru de molibden a lui Harvey [12].

*Polifosfații* se transformă mai întîi în fosfați și apoi aceștia se determină printr-o metodă obișnuită. Efectuînd două determinări, una înainte de transformare și alta după transformare, se poate face distincție între ortofosfați și polifosfați.

La 100 ml probă de analizat se adaugă o picătură fenolstaleină. Dacă soluția devine roz se decolorează adăugînd cu picătura acid sulfuric 1 : 2 și încă 2 ml în exces. Soluția se concentrează prin fierbere pînă la un volum de 40 ml, operație prin care polifosfații se transformă în ortofosfați. Apoi se analizează ortofosfații prin precipitare cu $(NH_4)_2MoO_4$ și reducere ulterioară la albastru de molibden, $(MoO_2)_2MoO_4$.

Hartman și Stenzel [13] au efectuat analiza polifosfaților din apă potabilă. După hidroliza polifosfaților cu $H_2SO_4$ la 95°C se adaugă $(NH_4)_2MoO_4$, *sulfat de hidrazină* ca reducător și $H_2SO_4$ și soluția se încălzește la 95°C, timp de 35 minute. După răcire se măsoară absorbanța la 750 nm.

Polifosfații din apa de la robinet se oxidează la fosfați prin tratare cu *persulfat de sodiu* [14]. Se adaugă $Na_2MoO_4$ și fosfomolibdatul se extrage cu *acetat de etil* la pH 1,2 și se examinează absorbanța. Prin această extracție se elimină interferența complexului cu siliciu (rămîne în faza apoasă).

Polifosfații din apele curgătoare poluate trec în ortofosfați prin oxidare cu *acid percloric*. Se adaugă $(NH_4)_2MoO_4$ și fosfomolibdatul se extrage cu *acetat de butil*. După reducere cu $SnCl_2$ se măsoară absorbanța la 725 nm [15].

*Molibdovanadat*. Proba de apă se evaporă la uscare și apoi se calcinează timp de o oră, la 450—550°C. Reziduul se reia de două ori cu apă și HCl și se evaporă la uscare. Apoi reziduul se dizolvă în apă și HCl și se aduce cu apă distilată la un volum cunoscut. Se trece printr-o rășină schimbătoare de anioni și o parte alicotă din eluat se tratează cu reactivul molibdovanadat. După o oră se măsoară absorbanța la 336 nm [16].

*Molibdowolframat*. Cantități mici de fosfați în apele naturale, de ordinul 0,05—1 mg/l, se determină prin adăugarea directă a reactivului la proba de apă. După reducerea complexului se măsoară absorbanța la 700 nm. Cînd cantitatea de fosfați este mai mică (0,001—0,1 mg/l), atunci se efectuează o concentrare prealabilă pe rășina anionică *Dowex 2-X8* [17].

*Sulfocianură*. Metoda se folosește pentru determinarea fosfaților din apele naturale. O parte alicotă din proba de apă se transferă într-o pîlnie de separare și se tratează cu $(NH_4)_2MoO_4$ și $HClO_4$. După 5 minute se adaugă un volum cunoscut de acetat de butil și se agită. O porțiune din faza organică se transferă într-un vas și se tratează cu $SnCl_2$ în HCl 5,5 N și $CuSO_4$ în $HClO_4$ 5 N. Soluția se încălzește, se agită pentru omogenizare și după răcire se tratează cu $NH_4SCN$. În final se măsoară absorbanța fazei organice la 460 nm [18].

*Autoanalizor*. Fosforul total din apa mării se poate determina printr-un procedeu automatizat [19]. Metoda se bazează pe transformarea fosforului din compușii organici în fosfați prin iradiere cu lumină UV. Proba

se trece în flux printr-un tub de cuarț spiralic (25 spire) care se iradiază cu o lampă cu vapori de Hg, plasată în centrul tubului spiralic. La ieșire, proba este dirijată în autoanalizorul pentru fosfor.

### 3.7.1.3. ALTE METODE

*Metode fluorometrice.* Fosfații din ape diminuează fluorescența complecșilor Al-morin și Sn-flavonol [20]. Pentru determinarea unor concentrații mai mici de 1 mg/l se utilizează primul complex, iar pentru determinarea unor concentrații mai mari de 1 mg/l se utilizează complexul al doilea.

*Metode cromatografice.* Fosfații din ape se pot determina prin cromatografia de *schimb ionic* [21]. Culoarea se dezvoltă printr-un procedeu automatizat cu clorură stanoasă.

Fosforul elementar din ape se determină prin cromatografie *gaz-lichid* pe o coloană 3% OV-1 Chromosorb *W* la 100°C sau pe o coloană 3% SE-30 Chromosorb *W* la 120°C, folosind heliu ca gaz purtător [22].

Fosforul se extrage inițial cu benzen sau isooctan. Pentru determinare se utilizează un flamafotometru detector cu filtru de 526 nm. Detecția limită este de $10^{-12}$ g P.

*Metode flamfotometrice.* La o probă de apă care conține sub 700 p.p.m. de fosfați se adaugă un volum cunoscut soluție titrată de $Pb(NO_3)_2$. Se potrivește *p*H-ul la valoarea 4—5 cu $H_2SO_4$ sau $NH_4OH$ și se filtrează. În filtrat se determină flamfotometric, la 405,7 nm, excesul de plumb. Curbele de calibrare se trasează separat pentru orto-piro-tetrapoli- sau metafosfați. Interferă sulfiții, sulfații și cromații dar se elimină în prealabil prin precipitare cu $Ba^{2+}$ [23].

Fosforul total din ape se determină printr-o metodă automatizată flamefotometrică [24]. Proba se automatizează într-un analizor ultrasonic în flacără de hidrogen și se măsoară emisia la 525 nm. Detecția limită este de aproximativ 2 p.p.b.

*Spectrofotometrie de absorbție atomică.* Un anumit volum din proba de apă se tratează cu *2-octanol* și acid molibdenic. Se agită 30 de secunde și se adaugă o soluție tampon pe bază de citrat, pentru eliminarea excesului de acid molibdenic și pentru a preveni extracția silicomolibdatului. După omogenizare se msoară prin absorbție atomică molibdenul din fosfomolibdatul extras și indirect fosforul legat în complex și se raportează la o curbă de etalonare [25].

*Metode electrometrice.* Un electrod pe bază de oxid de Pb dă un răspuns catodic specific polifosfaților în prezența ortofosfaților [26].

În schimb, ortofosfații se determină prin metoda cronopotențiometrică cu redizolvare catodică care se bazează pe depozitarea fosfatului de cupru pe un electrod [27].

*Metode radiometrice.* La proba de apă se adaugă acid molibdenic și W-185. Se potrivește *p*H-ul la valoarea 0,9—1,2 și complexul wolframato-molibdofosforic se extrage în *2-octanonă*. Activitatea fazei organice se determină cu un numărător de impulsuri. Se pot determina 10 p.p.b—100 p.p.m. de fosfat în apă. Interferă : As, Si și Nb [28].

Sau, mai întîi se extrage complexul wolframato-molibdofosforic în *2,6-dimetil-4-heptanonă* și apoi se activează timp de o oră cu un flux de

$10^{13}$ neutroni pe centimetru pătrat secundă. Spectrul de activare a *W*-187 este proporțional cu concentrația fosfatului din probă. Pentru 100 u.l. extract activat se obțin 4—200 p.p.b. fosfor [29].

### 3.7.2. ARSENUL

Sursele de poluare cu arsen pot fi multiple și în acest sens amintim deversarea apelor utilizate în exploatările miniere și irigațiile efectuate după întrebuințarea în agricultură a antidăunătorilor : pesticide, ierbicide, fungicide, insecticide etc.

Cantitățile de arsen în ape sînt foarte mici. Apa mărilor și oceanelor conține 10—60 μg As/l.

În apa potabilă, cantitatea de arsen nu trebuie să depășească 0,05 p.p.m., datorită caracterului extrem de toxic al acestui element.

Majoritatea metodelor de analiză se bazează pe reducerea în proba de apă a arseniaților la $AsH_3$, distilarea și absorbția hidrogenului arsenat în soluții de reactivi, pentru a fi determinat.

#### 3.7.2.1. METODE COLORIMETRICE

*Biclorură de mercur — iodură de potasiu.* Arseniții și arsenații se reduc cu zinc și acid sulfuric pînă la $AsH_3$. Hidrogenul arsenat gazos, care distilă într-o instalație specială, colorează o bandă de hîrtie tratată cu $HgCl_2$. Culoarea hîrtiei de filtru se sensibilizează și se fixează cu soluție de KI și se compară cu standarde (H. Griffon, *Journ. Méd. de Bordeaux*, 1957, 134, 659—664).

*Dietilditiocarbamat de Ag.* Hidrogenul arsenat, obținut prin reducere și separat prin distilare, se barbotează într-o soluție de reactiv în piridină, cînd rezultă un complex roșu care se fotometrează. În reacție interferă hidrogenul sulfurat, dar în distilator se intercalează un tub cu acetat de plumb care reține acest gaz.

Un volum de 35 ml probă de apă se introduce în vasul de distilare. Se adaugă 5 ml HCl conc., 2 ml Ki (15 g KI se dizolvă cu apă distilată pînă la 100 ml) și 8 picături $SnCl_2$ (40 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ se dizolvă în HCl conc. pînă la 100 ml în balon cotat). Apoi se procedează ca în cazul trasării graficului de etalonare.

Pentru construirea graficului de etalonare, în vase de distilare numerotate se iau între 0 și 20 ml soluție de arseniat de sodiu care conține 0,001 g/l (0,4165 g $Na_3AsO_4$ se aduce la 1 000 ml cu apă distilată. Apoi 1 ml din această soluție se diluează cu 99 ml apă distilată, într-un balon cotat).

În fiecare vas se adaugă apă distilată astfel ca volumul soluției să ajungă la 35 ml. Se adaugă cîte 5 ml HCl conc., 2 ml KI și 8 picături soluție de $SnCl_2$. După 15 minute se efectuează legăturile între vasele de distilare, tuburile epuratoare cu acetat de plumb (vată impregnată cu soluție de acetat de Pb 10% și apoi uscată) și vasele absorbante care conțin 3 ml reactiv (1 g dietilditiocarbamat de Ag se dizolvă în 200 ml piridină).

Cînd totul este pregătit în fiecare vas de distilare se adaugă 3 g de granule de zinc și se conectează imediat la instalația de distilare. După 30 minute, timp suficient pentru degajarea hidrogenului arseniat, se examinează absorbanța la 535 nm față de o probă martor de apă distilată tratată ca și celelalte probe. Absorbanța probei de analizat se raportează la graficul de etalonare și se obține cantitatea de $As^{3+}$ în volumul de 35 ml. Apoi se multiplică cu 28,54 pentru a cunoaște concentrația arsenului în mg/l de apă.

La determinarea arsenului în apele menajere, alimentare și naturale, metoda cu dietilditiocarbamat s-a dovedit foarte precisă (±0,01 mg/l pentru 0,01—0,3 mg As/l) și superioară metodelor Gutzeit și cu Albastru de molibden, ca acuratețe și durată [30]. Absorbanța s-a măsurat la 560 nm.

Fresenius și Schneider [31], utilizînd același reactiv, efectuează reducerea cu zinc cuprat și măsoară absorbanța la 510 nm.

*Molibdat de amoniu.* Hidrogenul arseniat, degajat după reducere se barbotează în 4 ml hipobromit de sodiu (50 ml soluție saturată de brom + +50 ml apă distilată+33 ml NaOH 0,5 N). După 30 minute, soluția se transferă într-un balon cotat de 25 ml. Se adaugă 5 ml $H_2SO_4$ 2 N, 1 ml molibdat de amoniu (16,66 g molibdat de amoniu se dizolvă în 200 ml apă distilată și se toarnă peste 200 ml $H_2SO_4$ 1 : 2) și 1 ml soluție de hidrazină (soluție de sulfat de hidrazină, diluată în raportul 1 : 1 cu apă distilată).

Se aduce balonul cotat la semn cu apă distilată și după 30 minute se poate fotometra culoarea albastrului de molibden sau se poate compara cu standarde.

Se poate proceda și în felul următor : $AsH_3$ se complexează cu *tionalidă*, se extrage în eter, se reextrage cu hipobromit și se continuă determinarea colorimetrică cu $(NH_4)_2MoO_4$ [32].

Într-o metodă asemănătoare [33] reducerea arseniaților la $As^{3+}$ se efectuează cu acid ascorbic.

*Molibdat-tiocianat.* Arsenomolibdatul se dizolvă în NaOH și molibdenul eliberat se combină cu tiocianat de amoniu și se măsoară spectrofotometric [34].

### 3.7.2.2. ALTE METODE

*Metode spectrofotometrice de absorbție atomică.* As(III) se oxidează cu iod la As(V), se precipită ca arsenomolibdat și se extrage în metilizobutilcetonă din mediu de HCl 0,2—1,6 M. Excesul de molibdat se spală din faza organică și se determină molibdenul din arsenomolibdat. Indirect se calculează concentrația arsenului. Interferă fosfații și silicații [35]. Într-un alt procedeu [36] arsenul se extrage cu dietilditiocarbamat de amoniu în tetraclorură de carbon și se determină prin spectrofotometrie de absorție atomică fără flacără.

*Metoda prin fluorescență cu raze X.* Arsenul se precipită ca sulfură din soluție de 3,7 M acid percloric cu tioacetamidă 2% în prezența a 200 ug molibden ca coprecipitant. După filtrare se măsoară linia Kα [37]. Sau arsenul se colectează pe o hîrtie de filtru impregnată cu azotat de argint și se compară linia Kα a arsenului cu probe standard. Pentru 10 ug As eroarea este de 10% [38].

*Metode polarografice.* Inițial, din proba de apă se elimină materia organică prin tratare cu amestec de acid azotic și sulfuric. Apoi arsenul se reduce la stare trivalentă și se trasează polarograma în soluție de acid tartric. Interferă cadmiul [39, 40].

Arseniații și fosfații se determină printr-o metodă polarografică indirectă în apele naturale [41]. Ionii respectivi se coprecipită cu $Fe(OH)_3$. Apoi arseniatul se reduce la $AsCl_3$ și se separă prin extracție în $CCl_4$. $AsCl_3$ se reextrage în HCl, se oxidează la As(V), se precipită ca sare ferică și se dizolvă în HCl 25%. După neutralizarea soluției se adaugă o cantitate cunoscută de acetat de uranil pentru a se precipita arseniatul de uranil iar excesul de uranil se determină polarografic. Fosfatul se determină similar după separarea arsenului prin extracție.

Polarografic se pot determina chiar 5 p.p.b. de arsen din apă potabilă [42].

5 ug de $As_2O_3$ se pot determina în 100 ml probă de apă prin titrare amperometrică cu bromat folosind un electrod rotativ de platină [43].

*Metode radiometrice.* As-70 și P-32 se determină radiometric în apa de răcire a reactoarelor [44]. Cei doi izotopi se separă prin extracție selectivă cu solvenți organici și apoi As-76 se determină prin numărătoarea radiațiilor $\gamma$, iar P-32 se determină prin numărătoarea particulelor $\beta$.

Arsenul se concentrează prin coprecipitare cu $Fe(OH)_3$ și se iradiază cu un flux de neutroni de $1{,}8 \cdot 10^{13}$ pe $cm^2$ pe secundă. Apoi activitatea arsenului se măsoară cu un $\gamma$-spectrometru cu monocristal de NaI(Tl) [45].

Într-un alt procedeu [46] As(V) se reduce la As(III) cu acid ascorbic. Apoi se coprecipită cu tionalidă și se iradiază. În final se măsoară activitatea As-76 prin spectroscopie de radiații.

## 3.7.3. STIBIUL

Pentru determinarea stibiului din ape cel mai frecvent se utilizează metodele spectrofotometrice cu coloranți organici bazici.

### 3.7.3.1. METODE SPECTROFOTOMETRICE

*Rodamina B.* În ape, stibiul se găsește în starea de valență $3+^{-}$. După oxidarea cu acid percloric la $Sb^{5+}$, cationul reacționează cu rodamina B pentru a forma un complex de culoare roșie, extractibil în benzen, care se fotometrează la 565 nm.

Un volum de 100 ml probă de apă se pune într-un balon Kjeldhal și se evaporă până se reduce volumul de 10 ori. Se lasă să se răcească și se tratează cu 5 ml $HNO_3$ concentrat și cu 5 ml $H_2SO_4$ conc. Soluția se evaporă până la apariția vaporilor albi de anhidridă sulfurică. După răcire, se adaugă 2 picături de acid percloric 60% și se încălzește puternic până la apariția unor vapori albi. Se lasă să se răcească, se adaugă 3 ml apă distilată și se încălzește din nou până la apariția vaporilor albi.

După răcire, se aduce balonul cu soluție pe o baie de gheață, se adaugă 5 ml HCl 6 N, 8 ml $H_3PO_4$ 3 N și imediat 5 ml rodamină B 0,02% (păstrînd ordinea de adăugare a reactivilor).

Soluția se transferă într-o pîlnie de separare, spălînd interiorul balonului cu 10 ml benzen care se adaugă în pîlnie. Se agită puternic, timp de 1 minut și după separarea fazelor se elimină soluția apoasă. Se măsoară absorbanța extractului față de o probă martor, la 565 nm și se raportează la graficul de etalonare. Prin amplificare cu 10 se obține rezultatul în mg Sb/l.

Pentru trasarea graficului de etalonare, într-o serie de baloane Kjeldhal se introduc 10 ml de apă distilată și 0 (proba martor), 2, 4, 5, 6, 7, 10 ml soluție etalon cu concentrația 0,001 g Sb/l (0,100 g Sb metalic se dizolvă la cald în 25 ml $H_2SO_4$ conc. și după răcire se aduce la 1 000 ml cu apă distilată ; o cotă parte din soluție se diluează de 100 ori cu apă distilată). În fiecare balon se adaugă 5 ml $HNO_3$ conc și 5 ml $H_2SO_4$ conc. În continuare, operațiile se conduc ca și în cazul analizei propriu-zise, se măsoară absorbanța la 565 nm și se construiește graficul de etalonare.

Folosind același reactiv, Portmann și Riley [47] reușesc să determine 0,1 μg Sb/l. Stibiul se concentrează din 5 litri de apă prin coprecipitare cu $MnO_2 \cdot H_2O$ și se separă de mangan, fier și de alte elemente care interferă, prin extracție cu metilizobutilcetonă din mediu de $H_2SO_4$ 5 M și $I^-$ 0,01 M. Spălînd extractul cu HCl 0,4 M se elimină cobaltul. Apoi stibiul se determină fotometric cu rodamină *B*.

Date referitoare la determinarea stibiului din ape cu rodamină B se mai găsesc în lucrarea lui Gafițeanu și Mărculescu [48].

În ape reziduale, stibiul se determină prin complexare cu *Cristal Violet* [49] și *Verde Brillant* [50] din medii puternice de HCl și extracție în toluen.

În ultimul timp, stibiul se determină frecvent în ape prin metode *spectrofotometrice de absorbție atomică*. În sisteme automate, stibiul, arseniul și seleniul se transformă în hidrurile respective care sînt antrenate în flacără de argon-hidrogen și determinate [51, 52].

### 3.7.3.2. METODE RADIOCHIMICE

Stibiul din apele sărate se coprecipită cu hidroxid de fier(III) și se iradiază cu un flux de $1{,}8 \cdot 10^{13}$ neutroni pe centimetru pătrat secundă timp de 1—2 ore, într-un creuzet de cuarț protejat cu cadmiu metalic. În final stibiul se analizează γ-spectrometric cu un monocristal de NaI(Tl) [53].

## BIBLIOGRAFIE


1. Jenkins, D. : Advan. Chem., 73, 265—80 (1968).
2. Isaeva, A. B. : Zh. Anal. Khim., 24, 1854—8 (1969) ; C.A., 72, 82835 z (1970).
3. Jones, P. G. W. : J. Marine Biol. Assoc. U. K. 46, 19—32 (1966) ; C.A., 65, 1959 b (1966).
4. Murphy, J. ; Riley, J. P. : Anal. Chim. Acta 27, 31—6 (1962).
5. Fishman, M. J. ; Skougstad, M. W., U. S. Geol. Surv., Profess. Paper No. 525-B, 167—9 (1965).
6. Ambuehl, H. ; Schmid, M. : Schweiz. Z. Hydrol. 27, 172—83 (1965) ; C.A., 64, 19194 d (1966).

7. Schmid, M.; Ambuehl, H.: Schweiz. Z. Hydrol. 27, 184—92 (1965); C.A., 64, 19194 d (1966).
8. Szekielda, K. H.: Kiel. Meeresforsch. 19, 16—19 (1963); C.A., 60, 7794 f (1964).
9. Watanabe, F. S.; Olsen, S. R.: Soil Sci. Soc. Am. Proc. 29, 677—8 (1965); C.A., 64, 16619 d (1966).
10. Henriksen, A.: Analyst, 91, 652—3 (1966).
11. Jones, P. G. W., Spencer, C. P., J. Matine Biol. Assoc. U. K. 43, 251—73 (1963); C.A., 59, 6127 g (1963).
12. Harvey, H. W.: J. Marine Biol. Assoc. U. K. 27, 337—59 (1948); C.A., 42, 7464 e (1948).
13. Hartmann, H.; Stenzel, J.: Z. Anal. Chem. 218, 41—2 (1966); C.A., 65, 1384 h (1966).
14. Varoquier, R. L.: Allgem. Prakt. Chem., 17, 445 (1966); C.A., 65, 18329 h (1966).
15. Tsuyama, A.: Bunseki Kagaku, 16, 1376—8 (1967); C.A., 68, 43056 u (1968).
16. Moeller, G.: Z. Pflanzenernaehr. Dueng. Bodenk. 106, 20—6 (1964); C.A., 62, 1446 g (1965).
17. Pavlik, M.: Vodni Hospodarstvi 15, 403—4 (1965); C.A., 63, 17683 d (1965).
18. Won, C. H.: Nippon Kagaku Zasshi 85, 859—63 (1964); C.A., 62, 11904 a (1965).
19. Grasshoff, K.: Z. Anal. Chem., 220, 89—95 (1966); C.A., 65, 11977 a (1966).
20. Guyon, J. C.; Shults, W. D.: J. Amer. Water Works Assoc., 61, 403—4 (1969).
21. Heinke, G. W.; Behmann, H.; Advan. Automat. Anal., Technicon Int. Congr. 1969, 2, 115—20 (1970).
22. Addison, R. F.; Ackman, R. G.: J. Chromatogr., 47, 421—6 (1970).
23. Sakai, S.; Okura, R.: Kogyo Yosui, 1966, 30—5; C.A., 69, 61434 r (1968).
24. Prager, M. J.: U. S. Nach. Tech. Inform. Serv., PB Rep., No. 22272/6, avail. GPO, 33 pp (1973).
25. Zaugg, W. S.: At. Absorption Newsletter, 6, 63—5 (1967).
26. Huber, C. O.; Karweik, D.; Reim, R. E.: U. S. Nat. Tech. Inform. Serv., PB Rep., No. 227456/IGA, 14 pp (1973).
27. Lundquist, G. L.; Cox, J. A.: Anal. Chem., 46, 360 (1974).
28. Hahn, R. B.; Schmitt, T. M.: Anal. Chem., 41, 359—60 (1969).
29. Allen, H. E.; Hann, R. B.: Environ. Sci. Technol., 3, 844—8 (1969).
30. Ballinger, D. G.; Lishka, R. J.; Gales, M. E., Jr.: J. Am. Water Works Assoc. 54, 1424—8 (1962).
31. Fresenius, W.; Schneider, W.: Z. Anal. Chem. 203, 417—22 (1964); C.A., 61, 10450 b (1964).
32. Nakaya, S.: Bunseki Kagaku 12, 241—7 (1963); C.A., 59, 7238 d (1963).
33. Portmann, J. E.; Riley, J. P.: Anal. Chim. Acta 31, 509—19 (1964).
34. Sugawara, K.; Kanamori, S.: Bull. Chem. Soc. Japan 37, 1358—63 (1964); C.A., 61, 14358 g (1964).
35. Yamamoto, Y.; Kumamaru, T.; Hayashi, Y.; Kanke, M.; Matsui, A.: Talanta, 19, 1633 (1972).
36. Tam, K. C.: Environ. Sci. Technol., 8, 734 (1974).
37. Reymont, T. M.; Dubois, R. J.: Anal. Chim. Acta, 56, 1 (1971).
38. Kato, K.; Murano, M.: Bunseki Kagaku, 22, 1312 (1973); C.A., 80, 90806 w (1974)
39. Hofmann, P.: Ochistka Prom. Stochnykh Vod., Akad. Stroit. i Arkhitekt. SSSR, Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Vodosnabsh., Kanaliz., Gidrotekhn. Sovruzhenii i Inzh. Gidrogeol., Tr. Soveshch., Moscow 1958, 246—53 (Pub. 1906); C.A., 57, 10945 i (1962).

40. Davidyuk, L. A. : Dopovidi Akad. Nauk Ukr. RSR 1966, pp. 90—4 (Ukrainian) ; C.A., 64, 19192 a (1966).
41. Rozanski, L. : Chem. Anal. (Warsaw), 17, 55 (1972) ; C.A., 77, 13604 q (1972).
42. Whitnack, G. C. ; Brophy, R. G. : Anal. Chim. Acta, 48, 123—7 (1969).
43. Kobrova, B. : Chem. Listy, 67, 762 (1973).
44. Johnson, W. C., Jr. ; U. S. At. Energy Comm. HW — 73972 (1962).
45. Ryabinin, A. I. ; Romanoc, A. S. ; Khatamov, Sh. ; Kist, A. A. ; Khamidova, R. : Zh. Anal. Khim., 27, 94 (1972).
46. Ray, B. J. ; Johnson, D. L. : Anal. Chim. Acta, 62, 196 (1972).
47. Portmann, J. E. ; Riley, J. P. : Anal. Chim. Acta, 35, 35—41(1966).
48. Gafițeanu, M. ; Mărculescu, V. : Hidrotehnica, 15, 92—5 (1970).
49. Soloveva, L. N. ; Arzamastsev, E. V. : Materialy Konf. po Itogam Nauchn. Issled., Inst. obshch. i Kommun. Gigieny, Akad. Med. Nauk. SSSR, Moscow, Sb. 1965, pp. 42—43 ; C.A., 65, 487 g (1966).
50. Sheveleva, O. V. ; Buidakova, L. Ya. : Uch. zap. Tsentr. Nauchn.-Issled. Inst. Olovyan. Prom. 1964, pp. 57—60 ; C.A., 62, 12888 c (1965).
51. Goulden, P. D. ; Brooksbank, P. : Anal. Chim., 46, 1431 (1974).
52. Kan, K. : Anal. Lett., 6, 603 (1973) ; C.A., 79, 100188 s (1973).
53. Ryabinin, A. I. ; Romanov, A. S. ; Khatamov, Sh. ; Kist, A. A. ; Khamidova, R. ; Zh. Anal. Khim., 27, 94 (1972).

## 3.8. DETERMINAREA BORULUI ȘI SILICIULUI

### 3.8.1. BORUL

Elementul este destul de frecvent în apele naturale, însă în cantități foarte mici. Dimpotrivă, în apele termo-minerale, ca rezultat al dizolvării unor minerale superficiale sau din profunzime, conținutul în bor poate să fie ridicat.

Datorită rolului pe care borul îl joacă în special în fiziologia plantelor, se impune cunoașterea conținutului acestuia în apele de irigație. Lipsa totală a borului din apă sau sol poate să conducă la apariția unor maladii la plante. De asemenea, un conținut superior limitei de 1—2 mg B/l este dăunător dezvoltării plantelor.

Cantitatea redusă de bor în ape impune concentrarea prin evaporarea probelor, înainte de efectuarea analizelor. În unele cazuri este necesară și separarea prin distilare ca borat de metil.

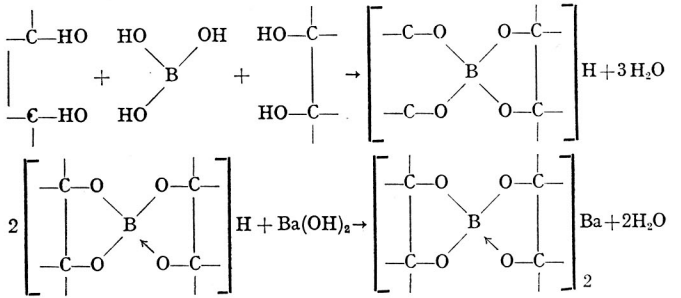
Într-o serie de lucrări [1—4], se arată utilizarea unor rășini puternic cationice pentru eliminarea din apă a ionilor : $NH_4^+$, Ca, Mg, Fe(II), Fe(III), Al etc. Apoi eluatul se aduce la $pH = 2$ și se trece printr-o rășină anionică slabă pentru reținerea : $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$ și siliciului total.

Final, se folosește o altă rășină puternic anionică pentru concentrarea borului din ape, în vederea determinării printr-o metodă volumetrică sau spectrofotometrică.

### 3.8.1.1. METODE VOLUMETRICE

Se iau 1—10 litri probă de apă, se alcalinizează slab cu carbonat de sodiu și se evaporă pînă soluția devine consistentă (pastă). Se reia cu puțin HCl 6 N și 10 ml de alcool metilic. Se trece într-un balon de distilare și încălzind pe o baie de nisip, prin intermediul unui refrigerent descendent se barbotează boratul de trimetil, $(CH_3)_3BO_3$, în alcool metilic, aflat în vasul conic conectat la refrigerent. Pentru a evita ajungerea vaporilor de apă în alcoolul metilic care conține distilatul, se preferă efectuarea a 3 distilări cu culegerea boratului de etil în porțiuni mici de alcool metilic. Se reunesc distilatele și se neutralizează cu NaOH N/10, în prezență de fenolftaleină. Soluția se evaporă la sec în capsulă de platină, se calcinează la roșu (nu puternic) și după răcire se reia cu cîteva picături de apă distilată. Se adaugă HCl N/10 pînă la reacție acidă, în prezență de metilorange și se ține vasul acoperit cu un refrigerent ascendent, timp de 15 minute, pentru eliminarea dioxidului de carbon.

Soluția se transferă într-un vas, spălînd capsula de platină cu apă distilată fiartă (lipsită de $CO_2$). Soluția se neutralizează cu iodat-iodură de potasiu (10 g KI+3 g $KIO_3$ și apă distilată pînă la 100 ml) pînă la colorație galbenă persistentă. Excesul de iod se reduce cu tiosulfat de sodiu N/10. Se adaugă cîteva grame de manită, care se dizolvă prin agitare și se titrează cu soluție de hidroxid de bariu (titrată față de acid boric) în prezență de fenolftaleină pînă la o colorație roz persistentă. Calculele se efectuează ținînd cont de reacțiile :



Asemănător procedează și Murakami [5] la analiza borului din apele sărate.

Pentru probe de ape alimentare, sărate și petroliere cu concentrații mari de bor (> 2 mg B/l), după complexare cu manită acidul boric se titrează cu NaOH N/10. Eroarea este mai mică de 5% [6].

Titrarea acidului boric cu NaOH în prezență de manitol se poate efectua și după utilizarea unor rășini schimbătoare de anioni și de cationi pentru eliminarea interferențelor [7].

### 3.8.1.2. METODE COLORIMETRICE ȘI SPECTROFOTOMETRICE

Sînt cele mai frecvent folosite datorită sensibilității lor.

*Curcumina.* La proba de apă se adaugă un amestec de acid oxalic și curcumină. După evaporare, la uscare, reziduul roșu se diluează cu alcool etilic și se examinează colorimetric sau spectrofotometric.

Într-o serie de capsule de porțelan sau de sticlă lipsite de bor se pipetează între 0 și 1 ml soluție de bor care conține 1 mg B/l (0,5716 g acid boric p.a. se aduce la 1 000 ml cu apă distilată și se conservă în vase de polietilenă ; 10 ml din această soluție se diluează la 1 litru cu apă distilată). În fiecare capsulă se adaugă apă distilată pentru completare pînă la 1 ml și apoi 4 ml soluție de acid oxalic-curcumină (0,04 g de curcumină fin divizată și 5 g de acid oxalic se dizolvă în 80 ml alcool etilic 96%. Se adaugă 4,2 ml HCl conc., se completează cu alcool etilic 96% pînă la 100 ml și se păstrează la frigider. Stabilitatea soluției nu depășește cîteva zile). După amestecare, conținutul capsulelor se evaporă pe o baie de apă pînă la uscare, la 55 ± 2°C. Se lasă să se răcească și reziduiile se dizolvă în 20 ml alcool etilic, agitînd cu baghete de polietilenă. Se examinează absorbanța la 540 nm, față de o probă martor fără bor dar tratată identic și se construiește *graficul de etalonare.*

La fel se procedează cu 1 ml probă de apă supusă analizei și absorbanța se raportează la graficul de etalonare [8].

Greenhalgh și Riley [9] procedează după cum urmează : Proba de apă care conține sub 1 mg B/l se transferă într-un tub de reacție și după tratare cu acid oxalic și curcumină se încălzește pe o baie de ulei, timp de 90 minute, la 120°C. Reziduul se reia cu alcool etilic și absorbanța se măsoară la 548 nm.

La concentrația de peste 100 mg duritate la litru, sărurile de Ca și Mg deranjează apreciabil determinarea borului cu curcumina. Inconvenientul se elimină trecînd inițial proba de apă prin rășina Zeo-Karb 225 [10].

Determinarea borului din ape cu reactivul amintit se poate efectua și *automat,* utilizînd aparatul Autolab [11].

*Carminul.* Cantități de ordinul microgramelor de bor din apele naturale se pot determina cu reactivul carmin.

Proba de apă se evaporă la uscare, reziduul se dizolvă în acid sulfuric, se adaugă NaCl și hidrazină și soluția se fierbe pînă încetează degajarea gazelor. Apoi se adaugă soluție de carmin și se lasă în repaus peste noapte. Absorbanța soluției se măsoară la 610 nm. Sensibilitatea metodei este de 0,025 mg B/l [12, 13].

Același reactiv s-a folosit la determinarea borului din apele petroliere, însă eroarea este mare (± 25%) [6].

La analiza borului din apele curgătoare, Lionnel [14] folosește o metodă *automată,* bazată pe reacția cu acidul carminic în mediu de acid sulfuric. Interferențele se elimină prin adăugare de fenol.

*Diantrimidul.* Metoda de determinare a borului cu diantrimid [15] a fost utilizată cu bune rezultate la analiza elementului din ape [16]. Interferența fluorului se elimină prin evaporarea probelor cu acid sulfuric.

Digerarea cu $H_2SO_4$ poate fi eliminată [17]. La proba de apă se adaugă cîteva picături dintr-o soluție apoasă saturată de $Ca(OH)_2$ care fixează bo-

rul şi se evaporă la sec. Apoi borul se determină spectrofotometric cu o soluţie de diantrimid în $H_2SO_4$ concentrat.

Utilizînd acelaşi reactiv, s-a găsit că apa sărată din mări şi oceane conţine 5,49 ± 0,17 mg B/l [18].

*H-resorcinol.* După tratarea probelor de apă cu E.D.T.A. pentru eliminarea interferenţelor se adaugă reactivul şi se lasă la întuneric peste noapte. Apoi intensitatea culorii se compară cu o serie de soluţii standard, tratate în mod asemănător. Pentru 5 ml probă sensibilitatea metodei este de 1 μg bor [19].

*Quinolinserină.* Borul din ape reacţionează cu quinolinserină în mediu acid sulfuric conducînd la soluţii colorate care se fotometrează [20]. Ionii $NO_3^-$ în cantităţi mai mari de 2,9 μg/cm³ interferă şi de aceea trebuie descompuşi cu hidrazină sau NaCl 5%.

*Molibdatul de sodiu.* După distilarea preliminară ca metilborat, borul se complexează în soluţie acidă cu KF şi proba se tratează cu molibdat de sodiu. Complexul fluoboric reduce reactivul la albastru de molibden şi absorbanţa se măsoară la 741 nm, după o oră de la declanşarea reacţiei [21].

*Coloranţi organici bazici.* În prezenţă de acid fluorhidric sau acid salicilic, borul formează complecşi acizi fluoroborici sau salicilico-borici. Aceştia se cuplează cu coloranţii organici bazici şi produsele de reacţie se stabilizează prin extracţie în solvenţi organici.

*Albastru de metilen.* La proba de apă careconţine 0,005—5 mg bor/l, transferată într-o pîlnie de separare din polietilenă, se adaugă acid sulfuric, albastru de metilen şi dicloretan. Soluţia se agită şi după separare, faza organică se aruncă. La faza apoasă se adaugă HF şi complexul fluoborat de albastru de metilen se extrage în dicloretan. Apoi se măsoară absorbanţa fazei organice la 660 nm [22].

Prin aceeaşi metodă s-a determinat borul în apele menajere sau din rezervoare [23].

*Albastru de NilA.* La proba de apă care conţine 0,005—0 mg bor/l, 0,01—130 μg bor se adaugă HF pentru a se forma complexul $H[BF_4]$. Apoi se tratează cu Albastru de Nil A şi fluoboratul colorantului bazic se extrage în clorbenzen sau o-diclorbenzen. Absorbanţa se măsoară la 647 nm [24].

Interferenţa a peste 100 mg $Cl^-$/l se elimină prin adăugare de $Ag_2SO_4$ [25].

*Cristal Violet.* Proba de apă se neutralizează cu acid sau hidroxid pînă la $pH = 6$ şi se trece printr-o răşină schimbătoare de cationi KU-2. Apoi soluţia se neutralizează cu NaOH pînă la $pH$ 5—6, se adaugă soluţie saturată de acid salicilic şi se evaporă la sec pentru a elimina excesul de acid salicilic. Reziduul se reia cu HCl 0,01 M şi reactiv şi se transferă într-o pîlnie de separare. După adăugare de benzen şi agitare se măsoară absorbanţa stratului organic la 585 nm. Sensibilitatea este de 0,01 μg B/ml [26].

*Ferroină.* Borul din ape se complexează cu salicilat şi apoi formează un compus de asociere cu ferroina, care se extrage în cloroform şi se măsoară la 516 nm [27].

*HMCB şi CHMB.* Borul din ape se determină fluorometric în UV cu 2-hidroxi-4-metoxi-4'-clorobenzofenonă [28] şi cu 4'-cloro-2-hidroxi-4-metoxibenzofenonă [29].

#### 3.8.1.3. METODE SPECTROGRAFICE

Pentru determinarea borului din ape se recomandă electrozi de cupru și nu electrozi de grafit care obișnuit conțin urme de bor [30].

În cazul analizei probelor de apă naturală, standardele se prepară din săruri pure de NaCl, $Ca(OH)_2$, MgO, $CaCO_3$ și NaBr.

Burriel Marti și Alvarez Herrero [31] arată că liniile spectrale ale borului : 2496,80 Å și 2497,72 Å sînt puternic intensificate de către CoO, CuO, $Li_2SO_4$, NaF și BeO.

Pentru eliminarea interferențelor prin tehnicile spectrometriei de masă s-au utilizat o serie de schimbători de ioni (cationiți și anioniți) [32].

Borul din ape potabile se mai determină prin fotometria în flacără [33] sau prin *diluție izotopică* [34].

### 3.8.2. SILICIUL

Elementul se găsește în stare liberă sau în stare anionică în toate apele naturale, de suprafață, curgătoare și subterane. În aceste ape, cantitatea de siliciu poate să varieze între 1 și 40 p.p.m. Analizele chimice au arătat că apele calcaroase sînt cele mai bogate în siliciu, datorită efectului de dizolvare a siliciului din roci de către dioxidul de carbon. Unele tratamente efectuate asupra apelor ca floculareа și dedurizarea conduc la o creștere a cantităților de siliciu în apă. Pe de altă parte, diatomeele fixînd siliciul în scheletul lor slăbesc conținutul elementului în ape, însă siliciul este eliberat din nou în ape după descompunerea acestora. Deși nu este încă suficient de bine studiat rolul siliciului asupra corpului omenesc, care conține aproximativ 7 grame de Si în țesuturile osoase, totuși se admite că o apă potabilă nu trebuie să conțină peste 20 mg $SiO_2$/l.

Cînd conținutul în dioxid de siliciu depășește 20 mg/l, pentru determinare se utilizează frecvent metoda gravimetrică. Pentru concentrații mai mici, se folosesc metode mai sensibile și în special metode colorimetrice.

#### 3.8.2.1. METODE GRAVIMETRICE

Metoda constă în insolubilizarea dioxidului de siliciu prin evaporare cu acid clorhidric, urmată de filtrare, spălare, calcinare, cîntărire, volatilizare cu $HF+H_2SO_4$, calcinare și din nou cîntărire.

O probă de apă de 1 pînă la 2 litri se tratează cu 10 ml HCl concentrat și se evaporă la sec, într-o capsulă de platină sau de porțelan emailat. Reziduul uscat se ține la etuvă, la 105—110°C, timp de o oră și apoi se reia cu 5 ml HCl concentrat. După 5 minute se adaugă 50 ml apă fierbinte, se aduce la fierbere și după sedimentare se filtrează spălînd cu apă caldă pînă cînd ultimele porțiuni de filtrat dau reacție negativă pentru ionul clor. Pentru analize precise, se repetă operația de insolubilizare a dioxidului de siliciu din filtrat, urmînd modul de lucru arătat mai sus.

Cele două filtre cu precipitat se calcinează pînă la greutate constantă într-un creuzet de platină. Reziduul se tratează cu 10 ml HF și cîteva picături de $H_2SO_4$ conc. Se evaporă, se calcinează din nou la 1 200°C și se

cîntăreşte pînă la greutate constantă. Diferenţa dintre cele două cîntăriri, înainte şi după volatilizare cu HF, conduce la cantitatea de $SiO_2$ din proba de apă analizată.

### 3.8.2.2. METODE COLORIMETRICE ŞI SPECTROFOTOMETRICE

Marea majoritate a metodelor colorimetrice de determinare a siliciului din diferitele surse de apă se bazează pe formarea complexului silico-molibdenic şi reducerea acestuia la albastru de molibden. Interferenţa fosforului se elimină prin adăugare de acid oxalic.

Metodele colorimetrice utilizate diferă între ele prin :

— forma de siliciu abordat (total, ionic, coloidal) ;

— procedeul de separare şi concentrare (coprecipitare, răşini schimbătoare de ioni) ;

— reducătorul folosit ($SnCl_2$, amine etc.) şi

— investigarea intensităţii coloraţiei.

*Reducerea silico-molibdatului la albastru de molibden.* Într-o serie de baloane cotate de 125 ml se introduc între 0 şi 100 ml soluţie etalon care conţine 5 mg $SiO_2$/l (0,05 g de $SiO_2$ pur şi uscat la 160°C se amestecă într-o capsulă de platină cu 2 g de $NaHCO_3$ pur, se topeşte şi după răcire se aduce cu apă distilată în balon cotat de 500 ml ; apoi 5 ml din această soluţie se diluează cu apă distilată într-un balon de 100 ml). Se adaugă apă distilată astfel ca în fiecare balon să se găsească 100 ml soluţie. Soluţiile se tratează cu cîte 4 ml molibdat de amoniu (10 g $(NH_4)_2MoO_4$ se dizolvă în 80 ml apă distilată, se adaugă $NH_4OH$ pînă la *p*H 7—8 şi se completează cu apă distilată pînă la 100 ml în balon cotat) şi cu cîte 2 ml HCl 6 N. Se agită conţinutul baloanelor şi după 5 minute se adaugă cîte 10 ml de acid oxalic 10%. Se agită din nou şi după 2 minute se adaugă 4 ml soluţie de reducător (0,5 g *acid amino-naftol-sulfonic* şi 1 g *sulfit de sodiu* anhidru se dizolvă în 50 ml de apă distilată şi se amestecă cu o soluţie care conţine 30 g *bisulfit de sodiu* în 200 ml apă distilată ; reactivul este instabil şi deci se prepară proaspăt pentru fiecare determinare). Baloanele cotate se aduc la semn cu apă distilată şi după 15 minute se măsoară absorbanţa la 610 nm în prezenţa unei probe martor, care nu conţine $SiO_2$ dar care s-a tratat identic, se trasează graficul de etalonare.

Pentru determinarea *$SiO_2$ dizolvat* se iau două baloane cotate de 125 ml, într-unul se transferă 100 ml probă de apă de analizat şi în altul se transferă 100 ml de apă distilată (proba martor). În ambele baloane se adaugă succesiv cîte 4 ml soluţie de molibdat şi 2 ml HCl. Se omogenizează şi după 5 minute se tratează cu cîte 10 ml soluţie de acid oxalic. Se agită şi după 2 minute se adaugă cîte 4 ml soluţie de reducător. După 15 minute se examinează absorbanţa la 610 nm şi se raportează la graficul de etalonare.

Pentru determinarea *$SiO_2$ total*, 100 ml din proba de apă se fierbe timp de o oră cu 1 g $NaHCO_3$, se adaugă 2 ml $H_2SO_4$ 1 N. După răcire se completează pînă la 100 ml cu apă distilată, se transferă într-un balon de 125 ml şi se analizează ca mai sus.

Diferenţa dintre $SiO_2$ total şi $SiO_2$ dizolvat arată *$SiO_2$ coloidal*.

Morrison şi Wilson [35—37] au efectuat un studiu detaliat asupra metodei de determinare a siliciului prin reducerea acidului molibdosilicic la

albastru de molibden și au stabilit condițiile pentru a face distincție între siliciu activ și siliciu total. Pentru determinarea siliciului activ, acidul β-molibdosilicic se reduce la albastru de molibden cu acidul 1-amino-2-naftol-4 sulfonic, iar pentru determinarea siliciului total, acidul α-molibdosilicic se reduce cu $SnCl_2$.

În alte metode, reducerea complexului silico-molibdenic la albastru de molibden se efectuează cu *sulfat de p-metilaminofenol*-sulfit de sodiu [38] și *metol*-sulfit de sodiu [39]. Dacă reducerea se efectuează în absența acidului oxalic se poate determina suma : fosfat+silicat [40].

După reducere, compusul albastru de molibden se poate extrage în butanol [41] sau într-un amestec de laurilamină-polioxietilenă în $CHCl_3$ [42] și apoi se fotometrează la 750 nm.

Herrig [43] a ajuns la concluzia că interferența ionilor $PO_4^{3-}$ se poate elimina atît cu acid oxalic, cît și cu *acid citric*, dar complexul albastru de molibden este mai stabil în prezența acidului citric.

În metoda de determinare a siliciului prin reducere la albastru de molibden interferența acizilor humici și a substanțelor organice se elimină cu $KMnO_4$ în soluții acide. Nitratul de sodiu utilizat pentru descompunerea excesului de permanganat nu afectează reacția de reducere a acidului silico-molibdenic [44].

Distincția între diferitele forme de siliciu din apă se poate face în felul următor [45] : ionii de hidrosilicat se determină prin precipitare cu $CaCl_2$ iar Si monomolecular se determină în filtrat prin reducerea complexului silico-molibdenic la albastru de molibden.

Duce și Yamamura [46], înainte de efectuarea analizei spectrofotometrice, utilizează 3 procedee de pretratare a probelor de apă : a) transformarea siliciului nereactiv în monomerul reactiv cu soluție fierbinte de NaOH ; b) eliminarea cationilor interferenți și a excesului de NaOH cu rășini schimbătoare de ioni și c) complexarea anionului $F^-$ cu acid boric în prezență de rășini schimbătoare de ioni. Pentru 30—40 μg Si eroarea relativă a fost de 1,25%.

Schimbătorii de ioni s-au folosit la analiza siliciului din apele de înaltă puritate [47]. O parte din proba de apă se tratează cu HF și se agită 30 minute cu Amberlite IRA 402 (forma-OH), într-o pîlnie de separare din polietilenă. Rășina se filtrează printr-un filtru de nylon și siliciul se eluează de pe rășină cu soluție saturată de acid boric. Apoi urmează determinarea obișnuită prin metoda albastrului de molibden.

Siliciul din proba de apă se poate concentra și pe rășină schimbătoare de anioni Amberlite CG-400 [48]. Apoi se eluează cu un mic volum de KOH și se determină prin metoda albastrului de molibden. La concentrația de 3—14 p.p.b. devierea standard este de 0,2—0,5 p.p.b.

Pentru determinarea siliciului total din ape se poate utiliza și următorul procedeu : Proba de apă se evaporă la sec într-o capsulă de platină, reziduul se topește cu carbonat de sodiu și apoi se dizolvă cu apă fierbinte. Soluția se transferă într-un balon cotat, se adaugă acid sulfuric, se aduce la semn și în continuare se aplică metoda albastrului de molibden [49].

Metoda de determinare a siliciului din ape prin reducerea complexului silico-molibdenic la albastru de molibden, în prezență de acid oxalic a fost automatizată [50].

*Colorimetrarea acidului silico-molibdenic (fără reducere).* Proba de apă se filtrează, se adaugă acid monocloracetic şi molibdat de amoniu, se lasă în repaus 6 ore şi se măsoară absorbanţa complexului galben la 390 nm [51]. In felul acesta se determină numai siliciul reactiv, dizolvat în apă. Intensitatea culorii galbene a complexului silicico-molibdenic se poate compara şi cu o serie de soluţii preparate din $K_2CrO_4$ [52].

Siliciul din apa mării s-a determinat şi printr-un procedeu extractiv-spectrofotometric [53]. La o probă alicotă de apă filtrată se adaugă molibdat de amoniu şi acid sulfuric. După omogenizare, soluţia se transferă într-o pîlnie de separare şi acidul silicico-molibdenic se extrage cu acetat de etil. Absorbanţa fazei organice se măsoară la 335 nm.

*Spectrofotometrie de absorbţie atomică.* Siliciul aflat în suspensie se colectează pe o membrană filtrantă care apoi se atacă în creuzet de platină cu $H_2SO_4$ 50% şi se încălzeşte pînă ce se elimină carbonul. Proba se topeşte cu $Na_2CO_3$, se dizolvă în apă distilată şi se determină siliciul [54].

Siliciul dizolvat în proba de apă se titrează cu o sare de Mg şi în diferite puncte ale titrării se măsoară Mg prin Absorbţie atomică. La punctul de echivalenţă se constată o concentraţie masivă a magneziului în soluţie [55].

### 3.3.2.3. METODE POLAROGRAFICE

Kemula şi Rosolowski [56] determină 0,05 μg Si/ml polarografic, cu o eroare de ±8%. Metoda se bazează pe formarea şi reducerea acidului γ-molibdenic.

## BIBLIOGRAFIE


1. Brouchek, F. I.: Tr. Gruzinsk. Politekhn. Inst., 5, 27—32 (1962); C.A., 60, 7793 g (1964).
2. Eristavi, D. I.; Brouchek, F. I.: Tr. Gruzinsk. Politekhn. Inst., 5, 17—26 (1962); C.A., 60, 7793 c (1964).
3. Eristavi, D. I.; Brouchek, F. I.: Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR, 30, 565—72 (1963); C.A., 60, 1410 h (1964).
4. Eristavi, D. I.; Bouchek, F. I.; Cheishvili, L. I.: Tr. Gruzinsk. Politekhn. Inst., 5, 3—15 (1962); C.A., 60, 7793 c (1964).
5. Murakami, T.: Himeji Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoku, 14, 108—15 (1961); C.A., 58, 924 h (1963).
6. Glebovich, T. A.: Tr. Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Gidrogeol. i Inzh. Geol., Sb., 19, 172—83 (1961); C.A., 58, 1240 a (1963).
7. Belyaev, L. I.; Ovsyanyi, E. I.: Okeanologya, 8, 920—6 (1968); C.A., 70, 60704 n (1969).
8. Saxena, S. N.; Baser, B. L.; Durge, A. S.: J. Indian Soc. Soil Sci., 12, 325—7 (1964) (Engl); C.A., 64, 7352 d (1966).
9. Greenhalgh, R.; Riley, J. P.: Analyst, 87, 970—6 (1962).
10. Bunton, N. G.; Tait, B. H.: J. Amer. Water Works Assoc., 61, 357—9 (1969).
11. Hulthe, P.; Uppstrom, L.; Ostling, G.: Anal. Chim. Acta, 51, 31—7 (1970).
12. Malyuga, D. P.: Agrokhimiya, 1960, 134—7; C.A., 71, 2542 t (1969).
13. Malyuga, D. P.: Zavod. Lab., 35, 279—81 (1969); C.A., 71, 18500 p (1969).
14. Lionnel, L. J.: Analyst, 95, 194—9 (1970).

15. Rainwater, F. H.; Thatcher, L. L.: U. S. Geol. Surv., Water-Supply Paper, 1454 (1960).
16. Rowe, J. J.: U. S. Geol. Surv., Profess. Paper 450-B, 114—16 (1962).
17. Levinson, A. A.: Water Res., 5, 41 (1971).
18. Gassaway, J. D.: Int. J. Oceanol. Limnol., 1, 85—90 (1967).
19. Glebovich, T. A.: Byul. Nauchn. Tekhn. Inform. Gos. Geol. Komit. SSSR, Otd. Nauchn.-Tekhn. Inform. Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Mineraln. Syr'ya, 1963, pp. 87—9; C.A., 61, 14359 a (1964).
20. Ramanauskas, E.; Suliuniene, A.: Liet. T. S. R. Aukst. Mokyklu Mokslo Darb., Chem. Chem. Technologija, 8, 13—16 (1967); C.A., 70, 31578 u (1969).
21. Vera, M. A.: Anales Fac. Quim. Farm., Univ. Chile 14, 149—55 (1962); C.A., 60, 6202 h (1964).
22. Utsumi, S.; Isozaki, A.: Nippon Kagaku Zasshi, 88, 545—9 (1967); C.A., 67, 36292 u (1967).
23. Semenov, V. A.: Gigiena i Sanit., 31, 62—4 (1966) (Russ); C.A., 65, 1949 b (1966).
24. Gagliardi, E.; Wolf, E.: Mikrochim. Acta, 1968, 140—7.
25. Nicholson, R. A.: Anal. Chim. Acta, 56, 147 (1971).
26. Vasilevskaya, A. E.; Lenskaya, L. K.: Zh. Analit. Khim., 20, 747—9 (1966) (Russ.); C.A., 63, 15538 h (1965).
27. Bassett, J.; Matthews, P. J.: Analyst (London), 99, 1 (1974).
28. Monnier, D.; Marcantonatos, M.: Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg., 63, 212 (1972); C.A., 78, 52180 p (1973).
29. Afghan, B. K.; Goulden, P. D.; Ryan, J. F.: Water Res., 6, 1475 (1972); C.A., 78, 23582 r (1973).
30. Korobov, D. S.; Lipovskii, M. A.: Geokhim. Sb. Saratovsk. Univ. 1963, 177—80; C.A., 61, 6676 e (1964).
31. Burriel Marti, F.; Alvarez Herrero, C.: Bol. Geol. Minero, 80, 496—500 (1969); C.A., 73, 28705 q (1970).
32. Gorene, B.; Marsel, J.; Tramsek, G.: Mikrochim. Acta, 1970, 24—8.
33. Bailey, B. W.; Lo, F. C.: Int. J. Environ. Anal. Chem., 1, 267 (1972).
34. Alexandru, Gr.; Tufoi, N.: Stud. Cercet. Fiz., 22, 343 (1970).
35. Morrison, I. R.; Wilson, A. L.: Analyst 88, 88—89 (1963).
36. Ibid., 88, 100—4 (1963).
37. Ibid., 88, 446—55 (1963).
38. Brewer, P. G.; Riley, J. P.: Anal. Chim. Acta 35, 514—19 (1966).
39. Braun, P.: Fortschr. Wasserchem. Ihrer Grenzgeb., 1970, 9—19; C.A., 73, 38388 c (1970).
40. Jarabin, A.; Vajda, M.; Szorvas, P.: Acta Phys. Chim. Debrecina, 15/16, 201 (1970); C.A., 75, 25090 r (1971).
41. Sturla, A.: Acqua Ind., Inquinamento, 10, 14—17 (1968); C.A., 71, 6439 n (1969).
42. Sono, K.; Watanabe, H.; Mitsukami, Y.: Bunseki Kagaku 12, 352—8 (1963); C.A., 59, 6128 b (1963).
43. Herrig, H. J.: Tech. Ueberwach. 4, 285—6 (1963); C.A., 59, 13690 c (1963).
44. Umezaki, Y.: Nippon Kagaku Zasshi 82, 856—9 (1961); C.A., 57, 10946 d (1962).
45. Krapivina, S. S.; Khachvankyan, M. A.: Inform. Metod. Materialy po Vopr. Gidrogeol. v Bal'neotekhn. Lechbn. Vod. i Gryazei, Moscow 2, 75—80 (1960); C.A., 57, 9591 a (1962).
46. Duce, F. A.; Yamamura, S. S.: Talanta, 17, 143—9 (1970).
47. Kanie, T.: Nagoyashi Kogyo Kenkyusho Kenkyu Hokoku 27, 35—8 (1963); C.A., 63, 1587 h (1965).

48. Mizuno, T. : Kogyo Kagaku Zasshi, 71, 835—7 (1968) ; C.A., 69, 61439 w (1968).
49. Kostrikin, Yu. M. ; Shtern, O. M. ; Dzysyuk, A. A. : Teploenergetika, 13, 93—4 (1966) ; C.A., 65, 487 a (1966).
50. Brewer, P. G. ; Riley, J. P. : Anal. Chim. Acta 35, 514—19 (1966).
51. Grasshoff, K., Oceanog. Abstr., 11, 597—704 (1964) (Engl.) ; C.A., 65, 6915 g (1966).
52. Matveev, A. A. ; Bashmakova, O. I. : Gidrokhim. Materialy 39, 153—7 (1965) ; C.A., 64, 15576 e (1966).
53. Schnik, D. R. : ANAL. CHEM., 37, 764—5 (1965).
54. Magnuson, L. M. ; Galle, O. K. : Kans., State Geol. Surv., Bull., 202, 17 (1971).
55. Looyenga, R. W. ; Huber, C. O. : Anal. Chim., 43, 498 (1971).
56. Kemula, W. ; Rosolowski, S. : Chem. Anal. (Warsaw), 7, 915—24 (1962) ; C.A., 58, 1907 b (1963).

## 3.9. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE CARBON. ACIDITATE ŞI ALCALINITATE

În ape, bioxidul de carbon se poate afla în stare liberă sau combinat, în funcţie de *p*H şi de elementele de salifiere.

Bioxidul de carbon în stare liberă se află dizolvat fizic în ape şi la o anumită temperatură este proporţional cu presiunea parţială a acestuia în aerul atmosferic, aflat deasupra sursei de apă. În apa pură, la 20°C şi presiune egală cu 1 atmosferă, solubilitatea bioxidului de carbon este de 0,9 $cm^3$ pe mililitru de soluţie.

Prin reacţie cu apa, bioxidul de carbon formează acidul carbonic :

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \qquad (1)$$

iar acesta se disociază în două trepte, în funcţie de *p*H-ul apei :

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad (2)$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \qquad (3)$$

Ionii carbonici, $CO_3^{2-}$ şi ionii carbonici acizi, $HCO_3^-$, se combină cu ionii metalici din ape pentru a forma sărurile corespunzătoare. Un rol deosebit în aceste reacţii îl joacă ionii de calciu şi magneziu, care se află în apele naturale, în concentraţii importante.

Carbonatul de calciu, practic insolubil în ape, se află în echilibru cu ionii săi din soluţie :

$$CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (4)$$

sau se poate solubiliza pe seama bioxidului de carbon :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 \qquad (5)$$

De asemenea, bicarbonatul de calciu solubil şi uşor disociabil se află în echilibru cu fracţiunea disociată :

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- \qquad (6)$$

$$2\,HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2CO_3 \qquad (7)$$

Pe de altă parte, atît carbonatul cît și carbonatul acid (bicarbonatul) de calciu sînt săruri care hidrolizează :

$$2\,CaCO_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \quad (8)$$

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 + 2\,H_2CO_3 \quad (9)$$

În urma reacțiilor prezentate și care se produc în ape, se poate afirma că bioxidul de carbon se află sub diferite forme :

a) *Bioxidul de carbon agresiv.* Este fracțiunea de dioxid de carbon în stare moleculară, dizolvată în apă și care dacă este în contact cu carbonat de calciu solid intră în reacție pentru a-l dizolva (ecuația 5).

b) *Bioxidul de carbon echilibrant.* Este cantitatea de dioxid de carbon aflată în acidul carbonic, necesară pentru a împiedica disocierea bicarbonaților și precipitarea lor sub formă de carbonați neutri (ecuațiile 6 și 7).

c) *Bioxidul de carbon semicombinat.* Este bioxidul de carbon legat în carbonații acizi (bicarbonați), practic disociabili.

d) *Bioxidul de carbon combinat.* Oricît de insolubili ar fi unii carbonați, o mică cantitate se dizolvă în apă. Bioxidul de carbon combinat este acela legat în fracțiunea de carbonați dizolvați.

Deci, bioxidul de carbon poate fi :

- Total
  - liber
    - agresiv, ca $CO_2$
    - echilibrant, ca $H_2CO_3$
  - salifiat
    - semi-combinat, în bicarbonați ($HCO_3^-$)
    - combinat, în carbonați ($CO_3^{2-}$)

În funcție de *p*H-ul apei, calciul se poate afla în stare ionică sau combinat în compușii : bicarbonat, carbonat sau hidroxid. Această situație se poate constata și din graficul de neutralizare a hidroxidului de calciu de către bioxidul de carbon, trasat la 20°C de către Schmitt (fig. 9).

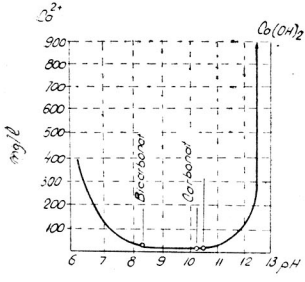



Fig. 9. Neutralizarea hidroxidului de calciu de către bioxidul de carbon.

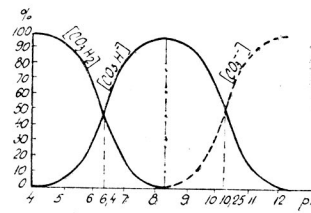



Fig. 10. Relația între pH și diferitele forme ale bioxidului de carbon.

Pe baza figurii 9 şi luînd în consideraţie constantele de disociere ale acidului carbonic, carbonaţilor şi bicarbonaţilor se constată că există legătură între diferitele forme de bioxid de carbon şi aciditatea sau alcalinitatea apei, aşa cum se prezintă în tabela 15.

*Tabela 15*

**Relaţia dintre bioxidul de carbon şi *p*H-ul apei**

| Repartizarea $CO_3$ | pH | Domeniu de viraj al unor indicatori | Alcanitatea—Aciditate (interpretare) | |
|---|---|---|---|---|
| Aciditate minerală (anormală) | 0 | | | |
| | 3,1 | Metil-orange | | |
| | 3,8 | | | |
| $CO_2 + H_2CO_3$ | | | | Bioxid de $CO_2$ ; carbon liber şi total liber [B.C.L.] [B.C.T.] |
| | 4,5 | | | |
| $HCO_3^-$ | 7,0 | | Titru alcalin complet [T.A.C.] — $HCO_3^-$ [T.A.C.—2T.A.] | |
| | 8,3 | Fenol-ftaleină | | |
| $CO_3^{2-}$ | 9,8 | | Titru [T.A.] | |
| | 10,6 | | | |
| Alcalinitate necarbonatică (anormală) | 14,0 | | | |

Relaţia dintre *p*H-ul apei şi diferitele forme ale bioxidului de carbon se exprimă bine şi în figura 10.

## 3.9.1. BIOXIDUL DE CARBON AGRESIV

Principiul metodei se bazează pe faptul că bioxidul de carbon liber (agresiv) transformă carbonatul de calciu în bicarbonat, care se titrează cu o soluţie de *acid clorhidric* în prezenţă de *metilorange*.

În acest scop, se iau două probe identice de apă în vase conice de 500 ml cu dop rodat. Într-unul din vase se introduc 3—5 g $CaCO_3$ şi după agitare se lasă în repaus minimum 24 ore. Într-un alt vas se pipetează 100 ml din lichidul limpede de deasupra precipitatului, se adaugă 2—3 picături de metilorange (0,1%) şi se titrează cu HCl 0,1 N.

La fel se procedează şi cu proba de apă în care nu s-i introdus $CaCO_3$.

Diferenţa dintre cele două titrări arată volumul de HCl 0,1 N folosit la titrarea $CO_2$ agresiv.

Un mililitru soluţie de HCl 0,1 N corespunde la 4,4 mg $CO_2$.

Dacă se titrează 100 ml probă de apă, atunci :

$$\text{mg } CO_2/l = V_{HCl} \times 44$$

### 3.9.2. BIOXIDUL DE CARBON ECHILIBRANT

Bioxidul de carbon (din acidul carbonic) aflat în apă se neutralizează cu un exces cunoscut dintr-o soluție de *NaOH*, în prezență de *fenolftaleină*, pînă la colorație roz persistent. Apoi excesul de NaOH se titrează cu HCl pînă la decolorarea soluției.

Tratarea probei de apă cu excesul de hidroxid de sodiu se efectuează în prezență de sare Seignette (tartrat dublu de sodiu și potasiu) care constituie un efect de tamponare, eliminînd acidificările locale și precipitările hidroxidului feric.

Reacțiile de neutralizare sînt :

$$H_2CO_3 + 2\,NaOH = Na_2CO_3 + 2\,H_2O$$

$$NaOH_{exces} + HCl = NaCl + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

Din reacții se constată că în final 1 mol de NaOH neutralizează 1 mol de acid carbonic :

$$H_2CO_3 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O$$

*Modul de lucru.* Într-un vas conic cu dop rodat, de 500 ml, se introduc 200 ml probă de apă. Se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de sare Seignette 50% și cîteva picături de indicator, fenolftaleină (soluție alcoolică 1%). Se titrează cu NaOH $5 \cdot 10^{-2}$ N pînă la o colorație roz persistentă, timp de cel puțin 5 minute. Aceasta este numai o determinare orientativă pentru a se constata cantitatea aproximativă de NaOH necesară analizei propriu-zise.

Se spală vasul conic și se clătește cu apă distilată, lipsită de dioxid de carbon. În vasul spălat se adaugă o anumită cantitate de NaOH 0,05 N (cantitatea obținută în experiența orientativă inițială și în plus 2—3 ml), notată prin n mililitri. Soluția se tratează cu cîteva picături de sare Seignette și cu cîțiva mililitri de apă distilată fiartă și răcită. Peste aceasta se introduc 200 ml probă de apă. Se adaugă cîteva picături de fenolftaleină și se omogenizează prin agitare. Se titrează cu o soluție de HCl 0,05 N pînă la dispariția culorii roz. Fie $n_0$ — volumul soluției de HCl, exprimat în ml.

$$\text{mg } CO_2/l = (n - n_0) \times 2{,}2 \times \frac{1\,000}{200} = 11(n - n_0)$$

Interferența metalelor alcalino-teroase și a fierului se elimină cu citrat [1].

Bioxidul de carbon s-a determinat și în zăpadă sau gheață.

O probă cîntărită de zăpadă sau gheață se aduc într-o fiolă închisă în care se află $Ba(OH)_2$ și fenolftaleină. După 6—10 ore, o parte alicotă din soluție se titrează cu HCl [2].

### 3.9.3. BIOXIDUL DE CARBON DIN BICARBONAȚI

Bicarbonații se determină prin titrare cu *acid clorhidric*, în prezența indicatorului *metilorange*.

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$$

O probă de apă de 100 ml se introduce într-un vas conic, se adaugă 1—2 picături de indicator și se titrează cu o soluție de HCl 0,1 N pînă la virarea culorii de la galben la galben-portocaliu. Dacă la titrare s-au utilizat $V$ mililitri de HCl, calculul se efectuează astfel :

$$CO_2 \text{ din bicarbonați, în mg/l} = 44\,V$$

sau

$$HCO_3^-\text{, în mg/l} = 61\,V$$

Împreună cu bicarbonații se titrează și carbonații. În acest caz, rezultatele se corectează prin scăderea carbonaților, determinați ca mai jos.

### 3.9.4. BIOXIDUL DE CARBON DIN CARBONAȚI

Carbonații se neutralizează cu *acid clorhidric* pînă la treapta de bicarbonați, utilizînd ca indicator *fenolftaleina*.

Rațiunea pentru care se utilizează acest indicator este aceea că *p*H-ul punctului de echivalență, în reacția amintită, se situează în domeniul alcalin. Astfel, cunoscînd valorile celor două constante de disociere pentru acidul carbonic, $K_1 = 4{,}6 \cdot 10^{-7}$ și $K_2 = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$, se poate calcula *p*H-ul.

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{25{,}76 \cdot 10^{18}} = 5{,}07 \cdot 10^{-9}$$

$$p\text{H} = 9 - \log 5{,}07 \approx 8{,}\ldots\ldots$$

100 ml probă de apă se aduc într-un vas conic și se tratează cu cîteva picături de fenolftaleină. Dacă proba se colorează în roz persistent, aceasta conține carbonați. În cazul în care alcalinitatea are alte cauze (de ex. ape poluate) determinarea carbonaților prin această metodă este exclusă. Dacă la adăugarea fenolftaleinei proba de apă nu se colorează, însemnează că apa respectivă nu conține carbonați.

Alcalinitatea datorită carbonaților se titrează cu o soluție de HCl 0,05 N pînă cînd culoarea soluției devine slab roz (aproape de decolorare). Notînd cu $V$ — volumul soluției de HCl folosit la titrare :

$$CO_2 \text{ din carbonați, în mg/l} = 2{,}2 \cdot V \cdot \frac{1\,000}{100} = 22\,V$$

Cantități mici de anion $CO_3^{2-}$ ($10^{-4}$ — $10^{-6}$ M) în apele naturale se pot determina *turbidimetric* [3] cu $BaCl_2$ sau *radiometric* [4] prin precipitare cu $SrCl_2$ și $NH_4OH$. În ultimul caz, după filtrarea, spălarea și uscarea $SrCO_3$, se analizează $^{13}C$.

### 3.9.5. BIOXIDUL DE CARBON TOTAL

O primă metodă constă în tratarea probei de apă cu un acid mineral, iar $CO_2$ liber, precum și cel eliberat din carbonați și bicarbonați este antrenat cu ajutorul unui curent de aer sau azot și absorbit într-o soluție titrată de hidroxid de bariu 0,02 N. După filtrarea precipitatului, excesul de $Ba(OH)_2$ se titrează cu HCl 0,02 N în prezență de fenolftaleină.

În multe laboratoare, metoda standardizată pentru determinarea bioxidului de carbon total constă în extracția gazelor totale din apă și captarea acestora într-o cuvă gradată sub mercur. Dispozitive speciale măsoară presiunea și temperatura gazelor captate într-un volum cunoscut.

Apoi gazele sînt barbotate printr-o soluție de hidroxid de sodiu și după absorbția bioxidului de carbon se măsoară din nou volumul, presiunea și temperatura acestora. Dacă aparatura este termostatată și volumul cuvei este menținut constant, cantitatea de bioxid de carbon va fi dată de variația presiunii. Volumul de $CO_2$ conținut într-o cantitate anumită de apă se determină utilizînd o formulă complicată, datorită numeroaselor corecțiuni ce trebuie efectuate :

$$v_{(0/760)} = \frac{2\,(p_1 - p_2)\,s}{760\,(1 + 0{,}00384t)}\left(1 + \frac{V \cdot \gamma}{(50 - V)}\right)$$

în care :

| | | |
|---|---|---|
| $v_{(0/760)}$ | este | volumul de $CO_2$ adus la 0°C și 1 atmosferă ; |
| $p_1 - p_2$ | — | presiunea parțială a $CO_2$ ; |
| $s$ | — | coeficientul de reabsorbție a gazului din lichid, pentru $CO_2$ $s = 1{,}014$ ; |
| $V$ | — | volumul probei de apă și al reactivilor ; |
| $t$ | — | temperatura la care se citesc presiunile la manometru ; |
| $\gamma$ | — | coeficientul de distribuție a $CO_2$ între faza gazoasă și faza lichidă (la 20°C coeficientul = 0,848); |
| 50 | — | volumul camerei de reacție în aparatul Van Slyke este de 50 ml. |

Cantitatea de $CO_2$ se poate exprima și în mg/l :

$$\text{mg } CO_2/l = v_{(0/760)} \times \frac{22}{11{,}2}$$

sau

$$\text{mg } CO_2/l = P \times K$$

în care :

| | | |
|---|---|---|
| $P$ | este | $p_1 - p_2$, presiunea parțială a $CO_2$ ; |
| $K$ | — | un coeficient ale cărui valori sînt tabelate în funcție de temperatură (tabela 16). |

*Determinare cromatografică.* Bioxidul de carbon total s-a determinat cromatografic în gazele extrase din apă [5, 6] sau prin cromatografie în faza apoasă, din apa de mare [7].

Swinnerton și al. [8] au determinat bioxidul de carbon ($CO_2$) în apa sărată prin reducerea catalitică cu hidrogen la metan și apoi metanul rezultat s-a examinat gaz-cromatografic, cu un detector de flacără ionizantă.

*Tabela 16*

**Valorile coeficientului K, în funcție de temperatură**

| Temperaturile °C | Coeficientul K | |
|---|---|---|
| | Pentru ape cu conținut mic de $CO_2$ | Pentru ape bogate în $CO_2$ |
| 15 | 0,6341 | 1,1250 |
| 16 | 0,6279 | 1,1190 |
| 17 | 0,6228 | 1,1115 |
| 18 | 0,6178 | 1,1050 |
| 19 | 0,6134 | 1,0990 |
| 20 | 0,6086 | 1,0925 |
| 21 | 0,6042 | 1,0860 |
| 22 | 0,5995 | 1,0800 |
| 23 | 0,5950 | 1,0740 |
| 24 | 0,5899 | 1,0670 |
| 25 | 0,5854 | 1,0615 |
| 26 | 0,5810 | 1,0550 |
| 27 | 0,5765 | 1,0500 |
| 28 | 0,5723 | 1,0430 |
| 29 | 0,5676 | 1,0375 |
| 30 | 0,5641 | 1,0310 |

*Determinare pH-metrică.* Bioxidul de carbon, antrenat din proba de apă cu ajutorul unui gaz inert, se barbotează printr-o suspensie de $CaCO_3$. pH-ul suspensiei, care se înregistrează continuu, variază proporțional cu cantitatea de $CO_2$ din probă [9].

*Determinarea conductometrică.* La determinarea bioxidului de carbon în concentrații de 40—100 mg/l din apele diluate tropicale s-a folosit tehnica conductometrică. Rezultatele sînt comparabile cu cele obținute prin alte metode [10].

*Determinare în infraroșu. Waterman* [11] a determinat bioxidul de carbon în apa superficială a oceanelor, folosind un analizor de gaz în infraroșu.

*Determinare cu sensori.* Prin măsurarea schimbărilor de pH într-un electrolit suport pe baza rezistenței la presiune a unui electrod de sticlă, s-a putut măsura bioxidul de carbon din apa oceanelor, la adîncimea de 1 500 m. Deci, sensorul determină presiunea parțială cauzată de bioxidul de carbon [12].

## 3.9.6. ACIDITATE ȘI ALCALINITATE

A determina aciditatea sau alcalinitatea unei probe de apă înseamnă efectuarea unor măsurători de pH și așa cum s-a arătat într-un alt capitol *metoda potențiometrică* este cea mai indicată.

Cu ajutorul electrozilor de sticlă s-au efectuat măsurători precise de pH în apele termale [13], în apele poluate [14] și la adîncimea de 2 300 m în apele oceanice [15].

Însă, în multe laboratoare, aciditatea și alcalinitatea apelor se determină prin metoda clasică, *volumetrică*.

*Aciditate.* Se disting două feluri de acidități : una *aparentă,* datorită bioxidului de carbon liber și se determină prin titrarea probei cu o bază tare în prezență de fenolftaleină și o aciditate *reală,* datorită acizilor minerali sau sărurilor și se determină prin titrare cu o bază tare în prezență de metilorange.

*Alcalinitate.* Și în cazul acesta se deosebesc două feluri de alcalinități : una *permanentă* (*P*) care se determină prin titrarea probei cu o soluție de HCl în prezență de fenolftaleină și o alcalinitate *totală* (*T*) care se determină prin titrare cu HCl în prezență de metilorange.

Corelația între alcalinitate și prezența ionilor $OH^-$, $CO_3^{2-}$ și $HCO_3^-$ se poate efectua și pe baza rezultatelor titrărilor prezentate mai sus, așa cum se constată din tabela 17.

*Tabela 17*

**Interpretarea rezultatelor titrării**

| Rezultatul titrării | Participă la alcalinitate | | |
|---|---|---|---|
| | $OH^-$ | $CO_3^{2-}$ | $HCO_3^-$ |
| $P = 0$ | 0 | 0 | T |
| $P < 1/2\ T$ | 0 | 2P | $T-2P$ |
| $PP = 1/2\ T$ | 0 | 2P | 0 |
| $P > 1/2\ T$ | $2P-T$ | $2(T-P)$ | 0 |
| $P = T$ | T | 0 | 0 |

Se poate face distincție între alcalinitatea datorată sărurilor de amoniu și alcalinitatea datorată sărurilor de sodiu [16]. Mai întîi se efectuează o titrare normală pentru a se determina alcalinitatea totală. Apoi la o altă probă de apă se adaugă o soluție de s-trioxan 10% sau o soluție de formaldehidă 40% pentru eliminarea ionului $NH_4^+$ după care urmează o titrare obișnuită.

Există și aparate automate care pot efectua în mod continuu determinarea alcalinității apelor [17].

## BIBLIOGRAFIE

1. Quentin, K. E. ; Weber, I. ; Eichelsdoerfer, D. : Z. Anal. Chem., 231, 20—8 (1967).
2. Matveev, A. A. ; Zavodonov, S. S. : Gidrokhim. Materialy 36, 156—7 (1964) ; C.A., 63, 2739 h (1965).
3. Pittwell, L. R. : Mikrochim. Acta, 1969, 861—2.
4. Gleason, J. D. ; Friedman, I. ; Hanshaw, B. B. : U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 650-D, 248—50 (1969).
5. Curl, H., Jr. ; Davey, E. W. : Limnol. Oceanogr., 12, 545—8 (1967).
6. Sugino, K. ; Kitamura, H. ; Obata, K. : Bunseki Kagaku, 23, 260 (1974) ; C.A., 81, 41239 a (1974).
7. Park, K. ; Kennedy, G. H. ; Dobson, H. H. : ANAL. CHEM. 36, 1686 (1946).
8. Swinnerton, J. W. ; Linnenbom, V. J. ; Cheek, C. H. : Limnol. Oceanogr. 13, 193—5 (1968).

9. Wall, K. H. : Analyst, 91, 795—801 (1966).
10. Rao, D. V. S. : Australian J. Marine Freshwater Res., 16, 273—80 (1965) ; C.A., 64, 13912 f (1966).
11. Waterman, L. S. : Nature, 205, 1099—100 (1965).
12. Wheeler, A. E. : Proc. I.E.R.E. (Inst. Electron. Radio Eng.) Conf. Electron. Eng. Oceanogr., Univ. Southampton, 1966, 1/1—1/4 ; C.A., 68, 43064 v (1968).
13. Iohnson, M. G. ; Michalski, M. F. P. : Limnol. Oceanogr., 15, 481—2 (1970).
14. Hirsch, W. W. : Chem. Techn. (Berlin) 14, 36—40 (1962).
15. Ben-Yaakov, S. ; Kaplan, I. R. : Rev. Sci. Instrum., 39, 1133—8 (1968).
16. Polozhentsev, A. D. ; Vinnichenko, V. I. : Sakh. Prom., 43, 40—2 (1969) ; C.A., 71, 105097 f (1969).
17. Vodni Hospodarstvi 12, 359 (1962) ; C.A., 58, 7721 c (1963).

## 3.10. DETERMINAREA METALELOR ALCALINE

### 3.10.1. LITIUL

Metalul se găsește în cantități mici alături de celelalte elemente alcaline. Provenienta litiului în ape este pusă pe seama dizolvării acestuia din micele cu litiu, numite lepidolite. Unii autori sînt de părere că litiul ajunge în ape datorită unor dezintegrări mai vechi a elementelor radioactive.

*Determinarea gravimetrică.* Litiul se separă de sodiu și potasiu prin extracție în alcool amilic și apoi se cîntărește sub formă de sulfat.

În funcție de concentrația litiului se evaporă pe o baie de apă 1—10 litri probă de apă pînă la un volum de 20 ml. Soluția concentrată se transferă într-un vas conic de 50 ml și se tratează cu 5—6 ml alcool amilic. Se astupă vasul cu un dop care conține două tuburi. Printr-unul din tuburi se barbotează aer în soluție, iar celălalt tub servește pentru evacuarea vaporilor. Se încălzește cu precauție pînă la eliminarea fazei apoase. Clorurile de sodiu și potasiu rămîn ca precipitat, în schimb clorura de litiu rămîne solubilizată în stratul alcoolic, Se adaugă 2—3 picături de HCl conc. pentru a dizolva eventualele urme de LiOH precipitate în stratul alcoolic, pe seama evaporării. După fierbere, timp de 2—3 minute, soluția caldă se filtrează prin azbest și precipitatul se spală cu alcool amilic cald. Filtratul se evaporă la sec, reziduul se dizolvă în acid sulfuric diluat și se filtrează prin hîrtie de filtru într-o capsulă de platină tarată. Capsula de platină se trece pe o baie de apă, se evaporă pînă la sec, apoi excesul de acid sulfuric se elimină prin încălzire pe sită la un bec cu flacără mică. Se calcinează ușor, se răcește la exicator și se cîntărește pînă la greutate constantă. Diferența dintre greutatea capsulei cu reziduu și greutatea capsulei goale arată tocmai cantitatea de $Li_2SO_4$, care înmulțită cu 0,1272 conduce la cantitatea în miligrame de litiu din probă.

Experiențele practice au arătat că aproape întotdeauna sulfatul de litiu conține o mică cantitate de sulfați de sodiu și potasiu și de aceea rezultatul final trebuie corectat prin scăderea a 0,92 mg pentru 10 ml

filtrat alcoolic (fără să se ia în considerare alcoolul amilic folosit pentru spălarea reziduului).

*Determinarea volumetrică.* Litiul se separă de sodiu, potasiu și magneziu printr-o serie de precipitări. Apoi litiul se precipită cu $FeCl_3$—$KIO_4$. Compusul rezultat, $LiKFeIO_4$, se dizolvă în HCl 1 N, se potrivește *p*H-ul la 2—3 cu acetat de sodiu. Se adaugă salicilat de sodiu și se titrează cu EDTA 0,001 M pînă la dispariția culorii violete [1].

*Determinare colorimetrică.* S-a constatat că absorbanța complexului de *2-(2-hidroxi-1-naftilazo-) acid benzoic* cu *l(-)valină*, în soluție de apă-acetonă, descrește odată cu creșterea concentrației litiului [2] și acest fapt a fost utilizat pentru determinarea litiului din apele naturale și minerale. Sensibilitatea metodei este de 0,04 μg Li/ml și interferă numai Al și Fe(III).

Clorura de litiu din apele puternic mineralizate se extrage în acetonă și apoi litiul se determină fotometric în soluție de *1-(0-carboxifenilazo)-2-naftol*, la 540 nm. [3].

Cercetători japonezi [4] separă litiul din apele sărate, utilizînd rășina cationică Dowex-50X-8 și după eluare cu HCl 0,2 N îl determină spectrofotometric la 482 nm, într-o soluție puternic alcalină care conține *thorin* și acetonă. În acest fel se pot determina 0,2—1,5 μg Li/ml.

*Determinare fluorometrică.* Litiul formează un complex în raportul 1 : 5 cu 8-chinolinolul, care se extrage în cloroform. Intensitatea fluorescenței stratului organic este proporțională cu concentrația metalului. Na și K în exces de $10^3$ ori, Ca și Mg în exces de $10^3$ ori și Fe în exces de 10 ori nu interferă. Sensibilitatea metodei este de 0,01 μg Li/ml [5].

*Determinare prin fotometria în flacără.* Atunci cînd atomii unui element sînt excitați de către o flacără emit radiații de lungime de undă determinată a căror intensitate se măsoară fotometric. În cazul litiului radiația roșie emisă are lungimea de undă de 671 nm.

Mai întîi se prepară o serie de soluții etalon. În acest scop se cîntăresc 5,347 g carbonat de litiu și se dizolvă cu apă bidistilată într-un balon cotat de 1 litru. Se ia 1 ml din această soluție și se diluează cu apă distilată într-un alt balon cotat de 1 litru. Titrul soluției rezultate va fi de 1 μg/ml. În baloane cotate de 50 ml se pipetează între 0 și 50 ml din soluția diluată de litiu și se completează cu apă bidistilată pînă la semn. Apoi se trasează curba de etalonare cu ajutorul flamfotometrului în intervalul 0—1 mg Li/l. 50 ml din proba de apă de analizat se iau într-un balon cotat, se examinează la flamfotometru în aceleași condiții și se raportează la curba de etalonare.

*Observație.* Concentrații normale în ionii $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$ și $Mg^{2+}$ produc interferențe în plus de 2—4%.

Date referitoare la determinarea flamfotometrică a litiului se găsesc și în articolul lui Yofe și Stiller [6].

*Determinarea prin spectrometrie de masă.* Dintr-o probă de apă de mare sau de ocean, litiul se concentrează pe cationitul Dowex $50\text{-}X_{16}$ și se eluează cu HCl 1 N pînă cînd sodiul apare în eluat. Soluția se evaporă pînă aproape de uscare și aproximativ 5 μg de reziduu se transferă pe un filament de tantal. Concentrația litiului se determină spectrometric la 850°C. Metoda este specifică numai pentru litiul de masă 6 sau 7 [7].

*Determinarea spectrografică.* Litiul, alături de potasiu, rubidiu, zinc şi mangan s-a determinat spectrografic în apele naturale, după o concentrare prealabilă pe silicagel [8]. Un amestec topit de $SiO_2$ şi $Na_2CO_3$ se dizolvă în 100 ml probă de apă, se acidulează cu HCl şi precipitatul separat prin filtrare se usucă. Reziduul se mojarează, se introduce în electrozi de cărbune şi se spectrografiază.

Tot spectrografic a fost determinat litiul, alături de rubidiu, cesiu şi stronţiu în apele minerale. Sensibilitatea metodei pentru litiu a fost de 8 μg/l [9].

### 3.10.2. SODIUL

Este întotdeauna prezent în apele naturale. Metalul poate atinge concentraţii foarte ridicate în unele ape minerale (242 g NaCl/l).

*Determinare gravimetrică.* Într-o capsulă de platină sau de cuarţ se evaporă pînă la sec un anumit volum din proba de apă. Se repetă evaporarea la sec de trei ori adăugînd cîte 1 ml de apă distilată. Apoi se adaugă 5 ml de reactiv (8 g *acetat de uranil* + 25 g *acetat de magneziu* + 8 ml acid acetic glacial + 125 ml etanol 96% şi apă distilată pînă la 250 ml în balon cotat; după 5—6 zile soluţia limpede se decantează pentru a o separa de reziduul eventual depus). Se amestecă cu atenţie soluţia şi reactivul se lasă în repaus 30 minute şi apoi se păstrează la 0°C, timp de 15 minute. Apoi se filtrează printr-o hîrtie de filtru cîntărită în prealabil. Precipitatul se spală cu o soluţie saturată de acetat triplu de uranil, magneziu şi sodiu în alcool etilic răcit la 0°C, de 5 ori cu cîte 1 ml şi apoi cu eter etilic răcit la 0°C. Se ţine 30 de minute într-un exicator de vid şi se cîntăreşte. Cantitatea de sodiu se determină ştiind că 1 mg de precipitat corespunde la 0,01537 mg de Na.

Determinarea este deranjată de cantităţi mari de litiu, de sulfaţi, de fosfaţi şi de materii organice [10, 11].

*Determinare volumetrică.* Din apele minerale şi petroliere sodiul se determină prin metoda *iodometrică-arsenat* [12]. Sodiul se precipită cu acetat de uranil şi zinc, se spală cu etanol, se dizolvă în HCl şi se transferă în compus insolubil ca arsenat. După spălare, precipitatul se dizolvă în HCl, se reprecipită cu $NH_4OH$, se dizolvă în $H_2SO_4$, se adaugă o soluţie de benzen-iodură de potasiu şi se titrează cu tiosulfat de sodiu pînă la decolorarea stratului organic.

Sau sodiul se precipită cu acetat de uranil şi cobalt şi după reducere cu acid ascorbic, sodiul se determină indirect prin titrarea *chelatometrică* a uraniului [13].

Nogina şi Kobyak [14] procedează astfel: sodiul se precipită cu acetat de uranil şi zinc, se spală şi precipitatul se dizolvă în apă caldă. Se adaugă carbonat de amoniu pentru a menţine uraniul în soluţie şi se titrează cu Complexon III în prezenţă de amoniac şi Negru Erio *T*.

*Determinarea spectrofotometrică.* După evaporarea unui anumit volum de apă (1—50 ml), astfel ales încît concentraţia sodiului să fie cuprinsă între 20—170 μg, se procedează ca în metoda gravimetrică cu acetat triplu de *uranil, magneziu şi sodiu* pînă la separarea şi spălarea precipitatului triplu pe hîrtia de filtru. Precipitatul se solubilizează cu puţin acid acetic

pur diluat și încălzind ușor. La soluție se adaugă 70—80 ml de apă distilată, apoi 5 ml soluție 2% de *ferocianură de potasiu* și se completează la 100 ml cu apă distilată. Se agită în balon cotat, după 15 minute se măsoară absorbanța la 470 nm și se raportează la o curbă de etalonare trasată cu o soluție care conține 2,3 μg Na/ml.

În locul acetatului de magneziu și uranil poate fi folosit cu bune rezultate *acetatul de zinc și uranil* (Hoffman W. S. și Osgood B. în Journ. Biol. Chem., 1938, 124—347).

Peroxidul de sodiu din ape se poate determina colorimetric cu $TiCl_4$ [15].

Deranjează numai nitriții, substanțele organice, Cu și Co care la temperaturi ridicate ori la *p*H ridicat distrug peroxidul. Sensibilitatea metodei este de 1 mg $Na_2O_2$/l.

*Determinare polarimetrică indirectă.* Sodiul din ape sărate se precipită cu acetat de uranil și zinc. După filtrare, precipitatul se dizolvă și se amestecă cu acid D-tartaric la *p*H 5. Rotirea optică este proporțională cu concentrația uraniului [16].

*Determinare prin fotometria în flacără.* O soluție care conține sodiu se pulverizează în flacăra unui bec întreținută cu aer și un gaz combustibil (propan, butan etc.). Atomii de sodiu excitați de către flacără emit radiații luminoase caracteristice. Acestea se filtrează printr-un filtru determinat și cu ajutorul unor fotocelule se transformă în curent electric a cărui intensitate este proporțională cu concentrația sodiului din soluție [17].

După conținutul în sodiu, cercetătorii [18] au deosebit trei categorii de ape potabile : 0—10 mg Na/l ; 10—50 mg Na/l și peste 50 mg Na/l. Aceiași cercetători au constatat că precizia determinărilor flamfotometrice este afectată de temperatura camerei de lucru.

Agostinalli și Bartoletti [19] determină urme de sodiu în apele care circulă în unitățile termice cu ajutorul unui *autoanalizor*. În acest fel se pot determina cantități mici de sodiu (3 p.p.b.).

*Determinare prin titrare amperometrică indirectă.* Sodiul se precipită cu acetat de uranil și zinc, precipitatul se separă, se dizolvă în apă și zincul se titrează amperometric cu ferocianură de potasiu [20].

*Determinare potențiometrică.* Goremykin [21] folosește un electrod de sticlă sensibil pentru sodiu, la analiza metalului din apele cu conținut total de săruri de 5—6 g/l.

Cu un electrod asemănător s-au determinat concentrații variate de sodiu (10—130 000 p.p.m.) din probe de apă. La peste 2/3 din probele analizate, diferența dintre rezultatele acestei metode și cele găsite flamefotometric nu a depășit 5%. Cercetătorii [22] susțin că folosirea electrodului de sticlă prezintă avantaje în comparație cu metoda flamfotometrică.

Răspunsul electrodului de sticlă poate fi obținut în 5 minute dacă prin celulă se barbotează vapori de $NH_3$ pentru menținerea *p*H-ului între 10,8—11,0 [23]. Într-o metodă automatizată, valoarea *p*H-ului între 11 și 11,6 se menține prin adăugare de dimetilamină sau di-isopropilamină [24].

Electrozi de sticlă sensibili pentru sodiu au mai fost utilizați la determinarea metalului din apele de înaltă puritate [25, 26] și pentru controlul apelor care circulă prin instalații [27].

*Determinare prin diluție izotopică.* Sodiul se separă din apele sărate cu ajutorul schimbătorilor de ioni și apoi se determină prin metoda diluției izotopice [28].

### 3.10.3. POTASIUL

Este greu de explicat faptul că deși potasiul se află în scoarța terestră în aceeași cantitate ca sodiul, în apele naturale concentrația potasiului este de aproximativ 10 ori mai mică față de cea a sodiului.

*Determinare gravimetrică.* Un anumit volum din proba de apă (250—500 ml) se concentrează prin evaporare pe baie de apă. Se precipită calciul cu o soluție de $(NH_4)_2CO_3$ 10% și amoniac pînă la colorarea în roz a soluției (în prezență de fenolftaleină). Se lasă să se depună precipitatul pînă a doua zi. Se filtrează într-o capsulă, se evaporă la sec, se elimină sărurile de amoniu pe sită și apoi prin încălzire directă pe flacără. Se reia cu puțină apă caldă într-un pahar mic, se adaugă cîteva picături de $H_2O_2$ și puțin amoniac pînă la miros slab. Se filtrează hidroxizii eventual formați și soluția filtrată se prinde într-o capsulă de platină cîntărită. Se evaporă la sec, se elimină sărurile de amoniu prin încălzire pe sită și se reia cu 2—3 ml apă distilată 2—3 picături $H_2SO_4$ conc. Se evaporă iar la sec, se elimină sărurile de amoniu prin încălzire pe sită. Se reia iar cu 2—3 ml apă distilată, se evaporă la sec, se flambează capsula în vîrful flăcării becului, se răcește și se cîntărește. Diferența dintre masa capsulei de platină cu reziduu și masa capsulei goale dă tocmai masa sumei: $K_2SO_4 + Na_2SO_4$.

Reziduul de sulfați se reia cu 2 ml apă distilată, 1 ml $NaNO_3$ 50% și 2 ml $CoCl_2$ (15 g $CoCl_2$ + 15 ml $CH_3COOH$ + 70 ml $H_2O$). Se lasă în repaus 30 minute, timp necesar și suficient pentru a precipita potasiul sub formă de *hexanitrocobaltiat*. Precipitatul se filtrează printr-un creuzet cu masă filtrantă cîntărit și se spală de 5—6 ori cu $Na_2SO_4$ 2,5%. Creuzetul se usucă în exicator la vid și se cîntărește pînă la masă constantă. Prin diferență se obține cantitatea de precipitat și din aceasta se calculează potasiul. Cunoscînd și masa sumei sulfaților, determinată anterior, se poate cunoaște și concentrația sodiului din proba de apă analizată (G. F. Smith: Ann., Chem., Soc., 1925, 47, 762).

Într-un procedeu asemănător, sodiul s-a determinat cu acetat de uranil și magneziu, iar potasiul cu cobaltinitrit de sodiu [11].

Pentru determinarea gravimetrică a potasiului din ape se mai utilizează *dipicraminatul de sodiu sau magneziu* [10] și *tetrafenilboratul de sodiu* [29].

*Determinare turbidimetrică.* Potasiul din apele naturale s-a determinat turbidimetric [30]. Probele și standardele s-au pregătit prin adăugare de clorură de sodiu calcinată și hexanitrocobaltiat de sodiu.

Comparativ cu metodele gravimetrice, erorile sînt de —7,9% și +6,1% pentru cantitățile de 25,1—424 mg K/l.

Costache [31] a publicat o micrometodă turbidimetrică rapidă pentru determinarea potasiului. La 3 ml probă de apă se adaugă tetrafenilborat de sodiu și compusul rezultat, alb opalescent, se compară cu standarde. Pentru conținuturi de 5—15 mg K/l sensibilitatea este de 0,005 mg K/l.

*Determinare volumetrică.* Potasiul se poate determina volumetric din precipitatul de *hexanitrocobaltiat* (vezi metoda gravimetrică). Creuzetul filtrant cu precipitat se așează într-o capsulă de porțelan (cu diametrul de 18 cm) și se adaugă apă, 4—5 ml $H_2SO_4$ și 10 ml $KMnO_4$ $10^{-1}$ N (măsurat cu biureta). Capsula se trece pe baia de apă, agitînd creuzetul cu o baghetă. Se adaugă cu biureta 10 ml acid oxalic $10^{-1}$ N și se retitrează excesul de acid oxalic cu soluție de $KMnO_4$ $10^{-1}$ N. (Leulier, Velluz și Griffon : Bull. Soc. Chim. Biol., 1928, 891).

Urme de potasiu se pot determina după separarea acestuia cu ajutorul $Na_3Ag[Co(NO_2)_6]$. Produsul de reacție se dizolvă în acid clorhidric (prin adăugare de sulfocianură) și cobaltul se titrează cu EDTA. Metoda s-a aplicat la determinarea potasiului activ (K-40) din probele de apă [32].

Murakami [33] precipită potasiul din apele sărate cu tetrafenilborat de sodiu și excesul de *tetrafenilborat* se titrează cu clorură de benzalconium, în prezența unor indicatori potriviți.

Într-o altă metodă indirectă [34] potasiul din apele de suprafață se extrage inițial cu o soluție 0,02 M de Na-hexanitro-difenilamină în nitrobenzen și apoi se reextrage cu HCl. Elementul se precipită cu un exces de *tetrafenilborat de sodiu* și excesul de reactiv este titrat cu clorură de tetradecildimetilamoniu în prezența indicatorului galben de titan. Astfel se pot determina $2 \cdot 10^{-5}$—$5 \cdot 10^{-5}$ M de potasiu cu o eroare de $\pm 4\%$.

Sau precipitatul de tetrafenilborat de potasiu se dizolvă în acetonă, se descompune cu exces de clorură mercurică și excesul de ioni Hg(II) se titrează complexonometric [35].

Alți cercetători [36] utilizează schimbători de ioni pentru separarea sodiului și potasiului din ape și o metodă mercurimetrică modificată pentru titrarea clorurilor fiecăruia dintre cele două elemente. Proba acidulată este trecută printr-o coloană cu schimbători de ioni. Apoi sodiul se eluează cu HCl 0,2 N iar potasiul cu HCl 0,5 N. Probele se evaporă pentru eliminarea excesului de HCl, se dizolvă în $HNO_3$ diluat și se titrează cu *nitrat de mercur*, folosind ca indicator difeniltioureea în alcool. Cum elementul litiu se eluează împreună cu sodiu, el se elimină prin extracție cu alcool amilic înainte de titrare.

*Determinare colorimetrică.* Potasiul din ape se precipită cu hexanitrocobaltiat și după separare se dizolvă, se adaugă sulfocianură și se examinează intensitatea colorației produse de sulfocianura de cobalt.

Reactivul nitrocobaltiat de sodiu se poate prepara în stare solidă după procedeul Billmann : 150 g $NaNO_2$ se dizolvă în 150 ml de apă distilată caldă. Se adaugă 50 g azotat de cobalt cristalizat și cu picătura 50 ml acid acetic 50%. Se agită puternic și apoi timp de 30 minute se trece prin soluție un curent de aer. După două ore, precipitatul brun se decantează pe un filtru, păstrînd filtratul. Precipitatul se redizolvă în 50 ml de apă distilată, la 70—80°C și se filtrează, reunind cele două filtrate, care împreună ajung la un volum de 300 ml. La soluție se adaugă cu picătura 250 ml de alcool 96%, agitînd continuu. Precipitatul care se formează se filtrează printr-o pîlnie Büchner, racordată la trompă, se spală de 4 ori cu 25 ml alcool 96% și de 2 ori cu 25 ml eter. Se usucă la aer și astfel se obțin 50—60 g de reactiv pur.

Curba de calibrare se trasează astfel : se iau eprubete de centrifugare, se numerotează de la 0 la 6 și în acestea se pipetează 0 ; 0,5 ; 1 ; 2 . . . 5 ml

soluție etalon de potasiu (0,010 g/l), preparată prin dizolvarea a 2,20 g sulfat de potasiu deshidratat în 1 000 ml apă și diluare ulterioară de 100 ori. În eprubete se adaugă apă distilată în ordinea 5 ; 4,5 ; 5 . . . 0 ml și cîte 1,25 ml soluție de reactiv (1 g cobaltinitrit de sodiu dizolvat în 5 ml acid acetic 1%).

Se agită și se lasă în repaus 30 minute. Se centrifughează 5 minute cu viteză mare și se aruncă prin decantare lichidul limpede. Precipitatul se spală de 3 ori cu cîte 5 ml dintr-o soluție (12 ml alcool 95°+12 ml eter+ +4 ml acid acetic glacial+6 ml apă distilată), agitînd, centrifugînd și decantînd de fiecare dată lichidul limpede. Operația de spălare se repetă cu 5 ml dintr-o altă soluție (10 ml alcool de 95°+10 ml eter etilic și în final cu 5 ml eter pur. După uscarea precipitatelor se adaugă în fiecare eprubetă 1 ml apă distilată, se agită cu o baghetă mică și apoi bagheta se spală cu 1 ml de apă distilată. Eprubetele se cufundă într-o baie de apă și se țin la fierbere un sfert de oră pînă ce precipitatele s-au dizolvat complet. Se adaugă 4 ml apă distilată și volumul total de lichid se completează pînă la 10 ml cu sulfocianură de amoniu (100 ml soluție proaspătă de sulfocianură de amoniu cu densitatea 1,1+400 ml acetonă). Imediat se dezvoltă o coloratie albastră a cărei intensitate se măsoară la 590 nm sau pe un filtru galben al unui fotocolorimetru. Citirile de densitate optică se efectuează față de eprubeta numerotată cu 0 care conține soluția martor și se construiește graficul de calibrare.

Pentru determinarea propriu-zisă se efectuează mai întîi o probă cu reactivul Nessler pentru a vedea dacă apa supusă analizei conține sau nu săruri de amoniu. În cazul unui rezultat pozitiv se evaporă 100 ml din proba de apă cu 1 ml NaOH (1 : 4) pînă la sec. Atunci cînd nu este prezent ionul $NH_4^+$ nu se adaugă sodă. Reziduul se ține la 180°C în etuvă, timp de 2 ore. Se reia cu 5—10 ml apă distilată caldă acidulată cu HCl. Se transferă într-o eprubetă de centrifugare și în continuare se procedează așa cum s-a arătat la trasarea curbei de etalonare. Se examinează extincția la 590 nm și se raportează la curba de etalonare — R. Q. Parks, S. L. Hood, C. Hurwitz și G. H. Ellis, Ind. Eng. Chem. Anal., 1943, 15, 527).

*Determinare prin fotometria în flacără.* Se prepară o soluție etalon de 0,5 g K/l prin dizolvarea a 0,9551 g KCl cu apă distilată într-un balon cotat de 1 litru. În baloane cotate de 25 ml se pipetează între 0,5 și 5 ml soluție etalon, se adaugă cîte 1 ml soluție tampon de radiații (un anumit volum de apă distilată se saturează cu cloruri de sodiu, calciu și magneziu, se filtrează) și se completează cu apă bidistilată pînă la semn. În ordinea pipetării, în baloane se vor afla între 10 și 100 mg K/l. Probele se agită puternic, se pulverizează în flacăra unui arzător, se interpune un filtru roșu cu $\lambda$=767 nm și se examinează transmitanța sau intensitatea curentului electric. Citirile se efectuează față de o probă martor care nu conține potasiu, dar conține apă bidistilată și soluție tampon. Se trasează graficul de etalonare.

Proba de apă se examinează la fel și se raportează la graficul de etalonare.

La determinarea flamfotometrică a potasiului din apele curgătoare și din apele sărate Chow [37] a constatat că ionii de sodiu slăbesc intensitatea luminoasă a liniei potasiului iar ionii $SO_4^{2-}$ și $Cl^-$ pot să ducă chiar

la suprimarea acesteia. Totuși, aceste interferențe s-au eliminat prin procedeul adiționării standard.

*Determinări electrometrice.* Conținutul de potasiu din ape sărate se determină potențiometric prin adiție standard cu un electrod valinomicin selectiv pentru potasiu. Procesul de titrare este computerizat [38].

Potasiul din apă se poate determina printr-o metodă polarografică indirectă [39]. După precipitare cu tetrafenilborat și separare precipitatul se dizolvă în acetonă. Se adaugă o cantitate cunoscută de taliu cînd se precipită tetrafenilboratul de taliu insolubil în acetonă. Excesul de taliu se determină polarografic.

*Determinare radiochimică.* Pentru determinarea potasiului din apele sărate se poate utiliza radioactivitatea naturală a izotopului K-40. Metoda este nedestructivă și prin măsurarea activității β se pot determina cantități de peste 0,5% potasiu cu o eroare de ±2% [40].

*Determinare spectrografică.* Alături de mangan, potasiul din ape se poate determina și spectrografic [41].

*Determinarea sodiului și potasiului.* Metodele flamfotometrice sînt utilizate tot mai mult pentru determinarea metalelor alcaline din ape.

Rozanova [42] a ajuns la concluzia că metoda flamfotometrică se pretează foarte bine la analiza sodiului și potasiului din ape atunci cînd conținutul acestora nu depășește 20 mg/l. În aceeași lucrare se arată că determinarea potasiului cu hexanitrocobaltiat conduce la rezultate cu 9—20% mai mari în comparație cu metoda flamfotometrică.

Determinarea sodiului și potasiului din diferite tipuri de apă naturale se poate efectua și cu un *fotometru de flacără* [43]. Pentru concentrații de 1—20 mg K/l și pentru 1—12 mg Na/l, sensibilitatea este de ±0,5 mg/l.

La determinarea sodiului și potasiului din apele sărate prin procedeul fotometriei în flacără s-a utilizat litiul ca standard intern [44].

În aceleași determinări de metale alcaline [45] folosind o flacără slabă de aer și amestec de propan-butan, eroarea a fost de 1,72% pentru 5 mg Na/l și de 1,67% pentru concentrații de 2 mg K/l.

Sereda și al. [46] folosesc flacără de aer-acetilenă la determinare prin fotometria în flacără a sodiului și potasiului din apele curgătoare și reziduale. Sensibilitatea metodei este destul de ridicată, 0,001 mg Na/l și 0,1 mg K/l. Aceiași autori [47] utilizează și un fotometru în flacără cu *înregistrare automată.*

Sarudi [48] determină sodiul și potasiul din apă potabilă și din apă minerală după separarea calciului ca oxalat și a magneziului ca arseniat dublu de magneziu și amoniu. Într-o altă lucrare [49], după separarea calciului prin metoda cu oxalat și amoniac, în filtrat se determină sodiul și potasiul cu ajutorul unui fotometru în flacără cu filtre de interferență.

Se consideră că metoda flamfotometrică este mult mai avantajoasă pentru determinarea sodiului și potasiului față de metoda bazată pe separarea și cîntărirea sulfaților [50].

Ammer [51] descrie două tipuri de electrozi de sticlă, utilizați la *determinarea potențiometrică* a sodiului și potasiului din apa folosită în centrale termice. Un electrod răspunde deopotrivă pentru sodiu și potasiu, iar al doilea electrod este sensibil pentru sodiu, potasiu și ionul de hidrogen. Ultimul electrod devine specific pentru sodiu dacă se adaugă

diferiți reactivi pentru eliminarea interferenței potasiului și ionului de hidrogen. Potasiul se calculează apoi prin diferență.

*Determinarea mai multor elemente.* Collins [52, 53] a determinat prin fotometria în flacără o serie de metale alcaline și alcalino-teroase ca : K, Li, Sr, Ba, Mg, Cs și Rb, în apele din cîmpurile petroliere. Tehnicile de adaus standard s-au efectuat în mediu de etanol pentru determinarea potasiului, litiului și stronțiului. După eliminarea interferențelor, bariul și magneziu s-au determinat în flacără de etan și respectiv propan. Pentru cesiu și rubidiu s-au format complecșii cu tetrafenilboratul de sodiu care s-au extras în nitrometan, anterior determinării intensității de emisie. Eficiența de extracție în nitrometan s-a examinat cu ajutorul radiotrasorilor.

Tot prin fotometria în flacără s-au determinat : Li, Na, K, Ca, Mg și Sr în apele naturale și minerale [54]. Ionii care interferă se elimină cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Li, K și Sr se determină prin adiționări standard, iar Na, Ca și Mg se determină prin metoda diluției. Detecția limită a fost de 0,006 ; 0,0002 și 0,0008 p.p.m., pentru Li, Na și respectiv K.

Înaintea determinării prin fotometria în flacără, metalele alcaline și alcalino-teroase s-au concentrat și separat cu rășina Dowex 50 W-X [55]. Un volum de 500—1 000 ml probă de apă se trece prin rășină și cationii reținuți se eluează cu 0,2 ; 0,7 ; 1,2 ; și 2,0 ml HCl 1 N HCl N. În această ordine se eluează : Li și Na, K, Rb și Cs și în final Ca și Sr.

Ceaușescu și Vlad [56] au separat Na, K și parțial Ca și Mg cu o rășină Amberlite IR-120. Eluarea se efectuează cu HCl 1 N. Excesul de HCl se elimină prin evaporare și se determină suma clorurilor prin cîntărire. În continuare se efectuează determinări pentru Ca și Mg, iar suma Na+K se calculează prin diferență.

La determinarea elementelor K, Na, Ca și Mg din apele naturale și reziduale s-a folosit metoda de separare prin migrare într-un cîmp electric [57].

Aceleași metale se pot separa și determina prin cromatografie pe hîrtie [58]. Pentru aceasta s-au inițiat trei tehnici diferite. Prima cromatogramă s-a pregătit direct din probe de apă, a doua utilizează apa reziduală sulfatată și a treia — precipitatul de calciu și magneziu. Cromatogramele s-au developat cu $Na_3[Co(NO_2)_6]$ pentru potasiu, cu $Zn(H)(UO_2)_3(OAc)_9$ pentru sodiu și cu oxinat de amoniu pentru calciu și magneziu.

Pentru detectarea metalelor Na, K, Mg și Ca în apele minerale s-au utilizat tehnicile cromatografiei pe hîrtie, ascendentă și circulară [59].

### 3.10.4. RUBIDIUL ȘI CESIUL

Rubidiul și cesiul din apele naturale s-au determinat prin metoda *spectrofotometriei de flacără* [60]. La proba de apă se adaugă tetrafenilborat de sodiu. După filtrare, precipitatul se tratează cu acetonă și amestecul se supune evaporării la sec. Tetrafenilboratii se descompun prin fierbere cu o soluție concentrată de clorură mercurică și amoniac. După eliminarea produșilor de descompunere și evaporarea filtratului la sec, se

adaugă HCl și proba se evaporă din nou pînă la sec. Reziduul se dizolvă în apă, soluția se aduce la semn în balon cotat și cesiul și rubidiul se determină în flacăra de oxigen-hidrogen, la 852 și respectiv 795 nm. În felul acesta s-au determinat 0,5—10 mg Rb/l și 0,2—5 mg Cs/l, cu o eroare de ±5%, în prezența a 1 000 p.p.m. de potasiu.

Același reactiv, tetrafenilboratul de sodiu, a fost utilizat de către Feldman și Rains [61] pentru determinarea cesiului. Pentru a concentra cesiul dintr-un mare volum de apă se adaugă fosfomolibdat de amoniu (F.M.A.) care absoarbe cesiul și se floculează cu o soluție de azotat de aluminiu. Precipitatul se separă prin filtrare sau centrifugare și se redizolvă în NaOH 1 M. Se adaugă tetrafenilborat de sodiu și complexul se extrage într-un amestec de ciclohexan-hexonă. Apoi se analizează cesiul *flamfotometric*. Sensibilitatea este de 0,005 μg/ml în amestec de 1 : 3 reactiv-solvent și de 0,05 μg Cs/ml în soluție apoasă care conține 200 μg K/ml sub formă de KCl.

Într-un procedeu asemănător [62] precipitatul de tetrafenilboranți de K, Rb și Cs, separat prin filtrare, se dizolvă într-un amestec de metiletilcetonă, metanol și apă. Apoi flamfotometric, rubidiul și cesiul de determină prin metoda adițiilor.

Rubidiul și cesiul din ape se pot determina și *spectrografic* [63]. După precipitare cu tetrafenilborat de sodiu, precipitatul se separă și se usucă. Reziduul se amestecă cu $K_2SO_4$ și $Li_2CO_3$ în raportul de 2 : 50 : 48, se introduce în electrod și se supune flăcării de arc. Standardele se pregătesc în același mod ca și probele. Limita de detectare este de ordinul $10^{-7}$% Rb și $10^{-6}$% Cs. Examinarea flamfotometrică a aceleași probe a dat rezultate mai mari cu 8% pentru Rb și cu 10% pentru Cs.

Printr-o serie de precipitări și utilizări a schimbătorilor de ioni [64] se elimină din probele de ape sărate : Na, Ca, Mg și majoritatea potasiului. Apoi Rb și Cs se separă în doi eluați. O parte din potasiu rămîne cu eluatul de rubidiu și este utilizat ca standard intern. Apoi rubidiul și cesiul se determină prin excitare directă în arc.

Rubidiul din apele sărate se poate determina și prin tehnica *absorbției atomice* [65]. Utilizînd o scală cu putere de dispersie mare, sensibilitatea metodei este de 0,02 μg Rb/ml. S-a constatat că această sensibilitate crește prin adăugare de 5% butan. Multe elemente ca : Li, Sr, Mg, Ba, Ca, Fe și U nu interferă. Ionizarea rubidiului este suprimată prin adăugarea unui mg de sare de potasiu la 1 ml de soluție.

După separarea ca tetrafenilboranți, rubidiul și cesiul din apele reziduale se pot determina *potențiometric*, utilizînd un electrod sensibil de sodiu combinat cu un electrod de referință Ag—AgCl [66].

Din apele subterane rubidiul și cesiul se determină *radiometric*. Proba de apă se evaporă pînă la sec și reziduul împreună cu standarde se iradiază 10 ore cu un flux de $1{,}8 \cdot 10^{13}$ neutroni pe $cm^2$ pe sec. După separarea chimică a celor două metale se determină liniile spectrale de raze $\gamma$ caracteristice la 1,08 și 0,60 MeV [67].

Din literatura chimică se constată că cesiul se află în cantități foarte mici în apele naturale. În vederea analizei, metalul se poate concentra prin coprecipitare cu *hexaclorostanatul de sodiu* [68], *ferocianuri* [69] și fosfomolibdat de amoniu [70].

## BIBLIOGRAFIE


1. Riva, B. : Rend. Seminar. Fac. Sci. Univ. Cagliari, 37, 595—601 (1967) ; C.A., 69, 69626 a (1968).
2. Streltsova, S. A. ; Markham, A. L. : Uzb. Khim. Zh., 11, 13—16 (1967) ; C.A., 66, 108123 u (1967).
3. Ibid., Tr. Tahkent. Politekh. Inst., 1964, 77—85 (Pub. 1967) ; C.A., 69, 38668 m (1968).
4. Uesugi, K. ; Murakami, T. : Bunseki Kagaku, 15, 482—7 (1966) ; C.A., 65, 13405 g (1966).
5. Markman, A. L. ; Streltsova, S. A. : Tr. Tashkent. Politekh. Inst., 1968, 50—8 ; C.A., 70, 31575 r (1969).
6. Yofe, J. : Stiller, M. : U. S. At. Energy Comm., IA-712 (1962).
7. Chow. T. J. ; Goldberg, E. D. : J. Marine Res., 20, 163—7 (1962).
8. Shestov, I. N. ; Shurubor, A. V. ; Tvere, F. M. : Neftegaz. Geol. i Nauchn. Tekhn. Sb., 1865, 33—5 ; C.A., 64, 1814 e (1966).
9. Loginova, L. G. ; Galitsyna, E. I. : Novye Metody Anal. Khim. Sostava Podzemn. Vod., 1967, 100—9 ; C.A., 69, 21823 k (1968).
10. Efendi, M. E. ; Sokolovich, V. B. : Izv. Tomsk. Politekh. Inst., 102, 138—40 (1958) ; CA., 58, 4361 d (1963).
11. Ghimicescu, I. Gh. ; Mustețea-Ghimicescu, C. ; Dumbravă, E. : Studia Univ. Babeș-Bolyai Ser. Chem., 8, 231—44 (1963).
12. Mamedov, I. A. ; Emirdzhanova, A. A. : Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii Neft i Gas., 6, 84 (1963) ; C.A., 60, 10387 e (1964).
13. Dolezal, J. ; Novozamski, I. ; Zyka, J. : Collection Czech. Chem. Commun., 27, 1830—4 (1962) ; C.A., 57, 13179 e (1962).
14. Nogina, A. A. ; Kobyak, G. G. : Uch. Zap. Permsk. Gos. Univ., No. 111, 122—5 (1964) ; C.A., 64, 9432 f (1966).
15. Kalhousova, H. : Vodni Hospodarstvi, 13, 108—9 (1963) ; C.A., 59, 1378 f (1963).
16. Kulev, I. I. ; Bakalov, V. D. : Dokl. Bolg. Akad. Nauk, 26, 787 (1973) ; C.A., 80, 87354 s (1974).
17. Simionescu, S. : Stud. Prot. Epurarea apelor, 12, 123 (1969).
18. White, J. M. ; Wingo, J. G. ; Alligood, L. M. ; Cooper, G. R. ; Gutridge, J. ; Hydaker, W. ; Benack, R. T. ; Dening, J. W. ; Taylor, F. B. : J. Amer. Diet. Assoc., 50, 32—6 (1967).
19. Agostinelli, G. ; Bartoletti, C. : Automat. Anal. Chem., Techricon. Symp. Srd., 1967, 2, 429—33 (1968).
20. Kulev, I. I. ; Stanev, D. S. ; Bakalov, V. D. : Khim. Ind. (Sofia), 46, 65 (1974) ; C.A., 81, 68271 s (1974).
21. Goromykin, V. E. : Sovrem. Metody Analiza Privodn. Vod., Akad. Nauk. SSSR, 1962, 22—31 ; C.A., 06, 3871 d (1964).
22. Truesdell, A. H. ; Jones, B. F. ; Van Demburgh, A. S. : Geochim. Cosmochin. Acta, 29, 725—36 (1965).
23. J. Amer. Water Works Assoc., 60, 739—42 (1968).
24. Eckfeldt, E. L. ; Proctor, W. E., Jr. : Anal. Chem., 43, 332 (1971).
25. Webber, H. M. ; Wilson, A. L. : Analyst, 94, 209—20 (1969).
26. Diggens, A. A. ; Parker, K. ; Webber, H. M. : Analyst (London), 97, 198 (1972).
27. Lower, W. A. ; Eckfeldt, E. L. : Ind. Water Eng., 6, 27—9 (1969).

28. Kolosova, G. M.; Bogacheva, M. P.; Barsanova, Z. A.: Zh. Anal. Khim., 23, 1403—4 (1968); C.A., 70, 6473 y (1969).
29. Bauman, A.; Tagliatti, S.: Arhiv. Hig. Rada Toksikol, 15, 399—402 (1964); C.A., 64, 4790 b (1966).
30. Kriventsov, M. I.: Sovrem. Metody Analiza Prirodn. Vod. Akad. Nauk. SSSR, 1962, 20—1; C.A., 59, 11101 a (1963).
31. Costache, C.: Igiena, 15, 233—6 (1966); C.A., 66, 68775 z (1967).
32. Gertner, A.; Grdinic, V.: 1969, 25—9; C.A., 70, 73955 v (1969).
33. Murakami, T.: Bunseki Kagaku, 14, 880—6 (1965); C.A., 64, 3204 a (1966).
34. Motomizu, S.; Iwachido, T.; Toei, K.: Bunseki Kagaku, 17, 23—7 (1968); C.A., 68, 98533 c (1968).
35. Nogina, A. A.: Uch. Zap. Perm. Univ., 141, 282—8 (1966); C.A., 68, 119173 c (1968).
36. Li, L.; Huang, C.: Hua Hsueh Tung Pao, 1964, 50—2; C.A., 61, 444 g (1964).
37. Chow, T. J.: Anal. Chim. Acta, 31, 58—63 (1964).
38. Anfalt, T.; Jagner, D.: Anal. Chim. Acta, 66, 152 (1973).
39. Marczak, M.; Ziaja, E.: Chem. Anal. (Warsaw), 18, 99 (1973); C.A., 79, 23446 v (1973).
40. Talreja, S. T.; Parekh, K. J. M.; Oza, P. M.: Salt Res. Ind., 6, 38—41 (1969); C.A., 71, 128540 j (1969).
41. Berezina, M. D.: Tr. Gos. Inst. po Proektir i Issled. Rabotam Neftedobyvayushchei Prom. „Giprovostokneft", 3, 85—9 (1961); C.A., 58, 345 f (1963).
42. Rozanova, I. M.: Materialy po Izuch. Lechebn. Mineral'n. Vod. i. Gryazei v Bal'neotekhn., Moskow, Sb., 1964, pp. 69—72; C.A., 63, 6718 b (1965).
43. Zatsepa, V. S.: Gichokhim. Materialy, 40, 198—201 (1965); C.A., 66, 13914 e (1966).
44. Hosokawa, I.; Honda, S.; Masaki, Y.; Hasaka, T.: Bunseki Kagaku, 13, 1044—5 (1964); C.A., 62, 1065 g (1965).
45. Enaki, I. G.: Gidrobiol. Zh., Akad. Nauk. Ukr. SSR, 2, 89—95 (1966); C.A., 66, 68779 (1967).
46. Sereda, G. A.; Bobovnikova, Ts. I.; Zhigalovskaya, T. N.; Egorov, V. V. Makhonko, E. P.: Gidrokhim. Mater., 41, 6—15 (1966); C.A., 66, 98380 j (1967).
47. Sereda, G. A.; Babovnikova, Ts. I.; Egorov, V. V.; Zhigalovskaya, T. N. Makhonko, E. P.: ibid., 43, 24—30 (1967); C.A., 68, 53159 u (1968).
48. Sarudi, I.: Elelmiszervizsgalatikozlem., 12, 268—76 (1966); C.A., 66, 68780 x (1967).
49. Frantsuzova, T. A.: Sb. Nauchn. Tr. Nauchn.-Issled. Gornorudn. Inst. Ukr. SSR, 5, 284—91 (1962); C.A., 58, 13129 a (1963).
50. Azovtsev, V. I.: Nauchn.-Issled. Raboty Aspirantov i Molodykh Uchenykh, Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Agrolesomelior, 1963, pp. 6—7; C.A., 61, 344 a (1964).
51. Ammer, H.: Vom Wasser, 34, 363—85 (1968); C.A., 69, 69628 c (1968).
52. Collins, A. G.: U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 6047 (1962).
53. Collins, A. G.: Anal. Chem., 35, 1258—61 (1963).
54. Podobnik, B.; Dular, M.; Korosin, J.: Mikrochim. Ichnoanal. Acta, 1965, 1073—80; C.A., 66, 13913 e (1966).
55. Pulido, C.; Moreira de Almeida, M. C.; Gouveia de Almeida, A. A.: Rev. Port. Quim., 7, 78—87 (1965); C.A., 64, 10920 c (1966).
56. Ceaușescu, D.; Vlad, L.: Rev. Chim., 17, 694—6 (1966).
57. Konstantinov, B. P.; Oshurkova, O. V.; Klyuchkin, V. Ya.: Zh. Prikl. Khim., 40, 1265—71 (1967); C.A., 67, 93856 e (1967).

58. Djavad-Nia, D. : Ann. Pharm. Franc., 20, 105—8 (1962) ; C.A., 58, 350 c (1963).
59. Bartalis, M. : Spitalul Bucureşti, 78, 165—70 (1965).
60. Uzumsa, Y. ; Nasu, T. ; Terae, K. : Nippon Kagaku Zasshi, 83, 1253—7 (1962) ; C.A., 58, 9956 c (1963).
61. Feldman, C. ; Rains, T. C. : Anal. Chem., 36, 405—9 (1964).
62. Eristavi, D. I. ; Dzhincharadze, G. G. : Zn. Anal. Khim., 22, 157—9 (1967) ; C.A., 66, 98381 k (1967).
63. Pencheva, E. N. ; Stoyanova, Ts. : Rev. Roumaine Chim., 10, 741—4 (1965).
64. Riley, J. P. ; Tongudai, M. : Chem. Geol., 1, 291—4 (1966) ; C.A., 66, 108115 t (1967).
65. Meshkova, S. B. ; Zelyukova, Yu. V. ; Poluektov, N. S. : Zh. Analit. Khim., 21, 405—10 (1966) ; C.A., 65, 4657 e (1966).
66. Pencheva, E. N. : Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., 19, 377—80 (1966) ; C.A., 65, 11340 d (1966).
67. Khasanov, A. S. ; Khudaibergenov, U. ; Umarov, M. U. : Dokl. Akad. Nauk. Uzb. SSR, 30, 52 (1973) ; C.A., 80, 100051 n (1974).
68. Golchert, N. ; Sedlet, J. : U. S. At. Energy Comm., Op-831 (1962).
69. Shvedov, V. P. ; Ivanova, L. M. ; Zharikov, V. I. : Radiokhimiya 5, 182—5 (1963) ; C.A., 59, 13687 a (1963).
70. Morgan, A. ; Arkell, G. M. : Health Phys., 9, 857—62 (1963).

## 3.11. DETERMINAREA METALELOR ALCALINO-TEROASE. DURITATE

Metalele alcalino-teroase şi în special calciul şi magneziul joacă un rol deosebit atît în apele alimentare, cît şi în apele industriale.

În majoritate apelor de alimentaţie, în apele curgătoare, calciul este constituentul cationic predominant. Metalul poate proveni în ape prin simpla dizolvare a gipsurilor şi în mai mică măsură a silicaţilor de calciu. Într-o proporţie oarecare apa se îmbogăţeşte în calciu şi prin procesele de schimb ionic dintre elementele conţinute în apă şi constituenţii rocilor cu care aceasta vine în contact. Dar majoritatea calciului şi magneziului provin în apă prin dizolvarea calcarelor şi dolomitelor sub acţiunea acidului carbonic.

După cele patru elemente organogene, oxigenul, carbonul, hidrogenul şi azotul, calciul este elementul chimic cel mai important în compoziţia corpului omenesc (4,8% în materie deshidratată). Necesitatea de calciu pentru corpul omenesc este de aproximativ 1g/zi. Pentru femeile gravide şi tineret aportul zilnic de calciu trebuie să fie mai mare. În afară de consumul de produse lactate, cantitatea de calciu necesară organismului provine din apa potabilă.

Un conţinut mai ridicat de calciu în apa potabilă este net favorabil stării sanitare a populaţiei. Iată de ce în Anglia, de exemplu, 40% din populaţie consumă apă care conţine între 200 şi 300 mg $CaCO_3$/l.

Magneziul, deşi se găseşte în cantităţi mai mici în apele alimentare, totuşi importanţa sa biologică nu este redusă. Metalul joacă un rol deosebit în constituţia osului, intervine în anumite sisteme enzimatice şi participă la biogeneza unor hormoni.

Necesitatea de magneziu pentru un adult este de 200—300 mg/zi. O apă potabilă obișnuită conține în medie 10 mg Mg/l. Se întîmplă totuși ca în unele regiuni (de ex. Africa de Nord) conținutul de magneziu în apă să crească transferînd acesteia proprietăți laxative și totodată un gust amar, sesizat în special de călătorul neobișnuit cu asemenea apă.

Sărurile de calciu și magneziu contribuie la condiționarea *durității apelor*. Astfel de ape cu concentrații mari de săruri de calciu și magneziu sînt ape dure, improprii pentru a fi utilizate în fierbătoare (carbonatul de calciu se depune pe fundul și pereții cazanelor, reducînd caracteristicile termice și mecanice ale acestora). În contact cu săpunul sodic sau potasic, din cauza reacției de dublu schimb rezultă stearați, palmitați sau oleați de calciu și magneziu insolubili. Aceleași lucruri se întîmplă și cu săpunurile anionice și de aceea apele dure sînt improprii pentru spălat. În sfîrșit, apele dure sînt improprii pentru fierberea legumelor căci calciul și magneziul produc pectați insolubili.

În funcție de concentrația calciului și magneziului, exprimate în carbonat de calciu, apele se pot clasifica astfel :

— Ape dulci, conțin sub 50 mg/l ;
— Ape cu duritate slabă, conțin 100—150 mg/l ;
— Ape cu duritate moderată, conțin 150—300 mg/l ;
— Ape foarte dure, conțin peste 350 mg/l.

Alte metale alcalino-teroase ca stronțiul și bariul sînt în cantități reduse în apă și de aceea prezintă un interes limitat. Datorită insolubilității deosebite a sulfatului de bariu, atunci cînd într-o apă se află ionul $SO_4^{2-}$ niciodată nu se va analiza ionul $Ba^{2+}$ pentru că acesta chiar dacă a existat, s-a depus ca precipitat. Între anumite limite se poate afla stronțiul în ape, provenit prin dizolvarea calcarelor. Dar un interes deosebit prezintă izotopul Sr-90, provenit în ape în urma unei poluări radioactive și care este foarte periculos.

Cercetările au arătat că pentru determinarea durității apelor și metalelor alcalino-teroase, în mod individual, metodele complexonometrice se impun prin comoditate, rapiditate și precizie. În același timp nu este lipsită de interes nici utilizarea altor metode, necesitate de posibilitățile de dotare a unor laboratoare sau de condițiile în care este pus chimistul analist să efectueze determinările respective.

## 3.11.1. CALCIUL

### 3.11.1.1. METODE GRAVIMETRICE

Din proba de apă, calciul se precipită ca oxalat în mediu de acid acetic. După separare și spălare, precipitatul se calcinează și apoi se cîntărește.

200 ml din proba de apă se introduc într-un pahar. Se adaugă 10 ml soluție saturată de $NH_4Cl$ și o picătură dintr-o soluție de metiloranj 1%. Proba se tratează cu HCl conc., picătură cu picătură, pînă la viraj în roșu și apoi cu soluție de amoniac pînă la viraj spre galben. Dacă în proba de apă se află fier, acesta precipită și se elimină prin filtrare. La filtrat se adaugă acid acetic pînă ce soluția devine acidă și 20 ml soluție saturată

de oxalat de amoniu. Se lasă în repaus, timp de 24 ore, după care se filtrează la temperatura camerei de lucru. Precipitatul se spală pe hîrtia de filtru cu multă apă fierbinte pînă cînd ultimele porţiuni din filtrat nu mai arată reacţie acidă. (Filtratul se păstrează pentru determinarea magneziului). Precipitatul de oxalat de calciu se usucă la etuvă, apoi se calcinează puternic într-un creuzet de platină tarat. Se răceşte la exicator şi se cîntăreşte. Diferenţa dintre masa creuzetului cu substanţă şi masa creuzetului gol constituie cantitatea în mg de CaO din probă. Prin amplificare cu 5 rezultă cantitatea în mg de CaO dintr-un litru de apă analizată. Sau mai departe, prin amplificare cu 0,701 (factor de transformare), rezultă cantitatea în mg de Ca/l de apă analizată.

#### 3.11.1.2. METODE TITRIMETRICE

Oxalatul de calciu, precipitat ca mai sus, se dizolvă în acid sulfuric şi acidul oxalic eliberat se titrează cu permanganat de potasiu.

După spălare cu apă fierbinte pînă cînd ultimele porţiuni din filtrat nu mai dau reacţie acidă, hîrtia de filtru cu precipitat se ataşează de partea interioară a peretelui unui pahar şi precipitatul se detaşează în pahar cu apă distilată dintr-un stropitor. Filtrul se spală cu 20 ml $H_2SO_4$ 1 : 4 şi apoi cu apă distilată din stropitor pînă ce volumul soluţiei ajunge la 150 ml. Se aruncă filtrul, se încălzeşte soluţia la 60—70°C şi se titrează cu $KMnO_4$ 0,1 n. Dacă la titrare s-au utilizat N ml soluţie de permanganat, pentru o probă de 200 ml apă de analizat, rezultatul analizei se calculează :

$$\text{mg Ca/l} = 2 \times 5 \times N ;$$

$$\text{mg CaO/l} = 2 \times 5 \times N \times 1{,}4.$$

*Titrări complexonometrice.* Calciul se titrează în mediu alcalin (pH = = 12—13) cu complexon III, în prezenţa indicatorilor metalocromici.

Se transferă într-un vas conic 100 ml din proba de analizat. Se adaugă 5 ml NaOH 1 N şi un vîrf de spatulă de *murexid* (amestec solid de murexid cu NaCl în raport de 1 : 100). Se titrează cu o soluţie de complexon III 0,02 M pînă la viraj de la roşu la violet net. Pentru a sesiza bine virajul este bine să se efectueze şi o probă martor.

Rezultatul analizei se calculează ştiind că 1 ml de Compleexon III de concentraţie 0,02 M titrează 0,80 mg Ca sau 1,12 mg CaO. Atunci cînd se iau în analiză 100 ml probă de apă şi se titrează cu $N$ mililitri soluţie de complexon de concentraţie amintită mai sus, cantitatea de Ca sau CaO va fi :

$$\text{mg Ca/l} = 10 \times N \times 0{,}80 ;$$

$$\text{mg CaO/l} = 10 \times N \times 1{,}12.$$

Interferenţa fierului şi a ionilor metalelor grele se elimină prin precipitare cu sulfură de sodiu 15%, înainte de determinarea complexonometrică a calciului.

Calciul se poate separa de magneziu şi stronţiu cu ajutorul răşinii Dowex 50 W-X8 şi apoi se titrează spectrofotometric cu EDTA în prezenţă de murexid [1].

La determinarea volumetrică a calciului din ape cu complexon III s-au mai utilizat indicatorii „*calce*" [2], *fluorexontimolftalexonul* [3], *fluorexonul-murexid*, în raportul 5 : 2 [4], *fluorescein complexonul* [5, 6].

Sedlacek și Dusek [7] au efectuat experiențe cu mai mulți indicatori pentru determinarea complexonometrică a calciului din ape și au ajuns la concluzia că rezultatele cele mai bune se obțin cu : *Glioxalbis (2-hidroxianil)*, *fluorexonul* în amestec cu *fenolftaleina* și o combinație între *glioxalbis (2-hidroxi-5-cloroanil)* cu *albastru de metilen*.

Atunci cînd în apele supuse analizei se află silice, aceasta deranjează titrarea calciului cu complexon III în sensul că se obțin rezultate mai scăzute [8].

Calciul din apele naturale se poate determina rapid printr-o titrare complexonometrică indirectă [9]. La proba de apă se adaugă Zn-EGTA și zincul eliberat din complex de către calciu se titrează cu EGTA (acidul etilenglicoltetraacetic), după ce magneziul a fost mascat selectiv cu fluorură. Sau calciul se titrează fotometric cu o soluție standard de sare tetrasodică a *EGTA* utilizînd zinc-zincon ca indicator. Procedeul este computerizat [10].

În prezența unor cantități mari de magneziu, calciul se poate determina în apele sărate, cu erori de sub 1%, în felul următor : [11]. Calciul se extrage într-un volum mic de solvent organic ca glioxalbis(2-hidroxianil) complex și se titrează cu etilenglicolbis(2-aminoetileter)-N,N,N′,N′-acid tetraacetic.

Alți cercetători [12] descriu o metodă *extractiv-titrimetrică* pentru determinarea a 1—12μg Ca/ml în apele minerale. Calciul se precipită cu *picrolonat de litiu* și excesul de picrolonat se titrează cu albastru de metilen în prezența cloroformului. Picrolonatul de albastru de metilen este solubil în $CHCl_3$ și punctul de echivalență se află prin colorarea soluției apoase în albastru datorită excesului de albastru de metilen. Magneziul nu interferă în analiză.

*Titrare conductometrică*. Metoda se bazează pe formarea unui complex solubil între calciu din apele naturale și *nitriliacetat*. Magneziul se maschează cu *Magnezon II*, iar metalele Cu, Al și Fe se maschează prin adăugare de tioli. Precizia este de 0,2% [13].

*Titrare amperometrică*. Concentrații mai mici de 0,2 μg Ca/ml din apă se determină chelatometric, prin titrare amperometrică, folosind doi electrozi polarizabili [14]. Printr-o tehnică polarografică indirectă, calciul se determină utilizînd reactivul 1-cloro-5-ciano-3,6-dihidroxibenzochinona [15].

### 3.11.1.3. METODE COLORIMETRICE

Calciul din ape se precipită cu o cantitate cunoscută de *acid cloroanilic* la pH 4—5 și apoi excesul de reactiv se măsoară fotocolorimetric.

Pentru stabilirea curbei de calibrare, într-o serie de baloane cotate de 100 ml se pipetează : 0 ; 15 ; 20 ... 35 ml soluție etalon de calciu cu concentrația de 60 mg/l (0,2655 g $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ se aduc cu apă distilată într-un balon de 1 000 ml). Se adaugă 40 ; 25 ; 20 ... 5 ml apă distilată și soluție de HCl 0,01 N pînă la stabilirea pH-ului între 4 și 5. Se mai adaugă cîte 20 ml soluție apoasă de reactiv 0,1% și după 3 ore, agitînd puternic

din timp în timp, se completează pînă la semn cu apă distilată. Se filtrează și soluțiile se examinează fotometric (pe filtru verde) la 535 nm față de proba martor (în care nu s-a pipetat soluție de calciu). Se trasează curba de calibrare, trecînd în abscisă 0 ; 22,5 ; 30 ... 52,5 mg Ca/l.

În cazul în care raportul dintre Mg/Ca este mai mic de 1/2 pentru analiză se iau 40 ml probă de apă, care conține între 0,8 și 2,2 mg Ca, într-un balon cotat de 100 ml. În continuare se prelucrează și se fotometrează ca în cazul soluțiilor folosite pentru trasarea curbei de etalonare, la care se raportează.

Pentru apele în care raportul Mg/Ca are valori cuprinse între 1/2 și 5, în trasarea curbei de etalonare ca și în mersul analizei intervin două modificări : se adaugă 28 ml soluție de reactiv (în loc de 20) și după lăsarea în repaus timp de 3 ore, se adugă 12 ml sulfat de magneziu 5% cu pH 2,75. În rest se procedează ca mai sus.

Pentru 40 ml probă de apă luată în analiză, corespunzător extincției, se află direct cantitatea în mg Ca/l din abscisa curbei de etalonare. Prin amplificare cu 1,4 se obțin mg CaO/l.

Din apa atmosferică, urmele de calciu s-au extras inițial cu un amestec 0,01% Azo-azoxy *BN* în tetraclorură de carbon și butilfosfat (4 : 1). Apoi metalul s-a reextras cu HCl 0,1 N și s-a determinat spectrofotometric cu *glioxibis(2-hidroxianil)* [16].

Într-un alt procedeu, la pH 12,6 complexul dintre Ca și glioxalbis(2-hidroxianil) se extrage în alcool izoamilic, stabilizat cu etanol și butanol și se fotometrează la 525 nm [17]. Același reactiv se poate folosi pentru determinarea calciului printr-o metodă ring-colorimetrică [18].

Un reactiv de culoare, foarte sensibil pentru ionii de calciu, este *Calcion IREA*. El poate servi deopotrivă la determinarea complexometrică sau fotometrică a calciului din apa distilată. În lucrarea [19] se prezintă și metoda de sinteză a reactivului.

Din apa de acvariu, calciul a fost determinat spectrofometric cu reactivul *2-cloro-5-ciano-3,6-dihidroxibenzochinonă*. Autorii [20] arată că rezultatele sînt mai bune față de cele obținute prin metoda chelatometrică.

Un alt reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a calciului din ape este *Arsenazo I*.

Ionii $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ și $Mg^{2+}$ nu interferează cînd concentrația lor depășește de 12 și respectiv 5 ori concentrația calciului [21].

Rezultate bune se obțin și la determinarea fotometrică a calciului din apa de rîu cu acidul *1-(1-carboxifenilazo)-2-naftol-3,6- disulfonic*. Nu interferă pînă la 10 p.p.m.aluminiu, magneziu, fier (II), cupru, zinc și nichel, în schimb la concentrații de 1 p.p.m. interferează fierul(III), fosfatul, bicarbonatul, sulfatul și nitratul [22].

### 3.11.1.4. METODE PRIN FOTOMETRIA ÎN FLACĂRĂ

Metoda flamfotometrică se pretează pentru determinarea unor cantități mici de calciu (sub 1 p.p.m.) din ape, în prezența unor cantități mari de sulfat, silice și bicarbonat, fără separări chimice prealabile [23]. Prin adăugare de săruri de magneziu se elimină influența diminutivă a silicei și ionilor : $Na^+$, $K^+$, $Al^{3+}$, $SO_4^{2-}$ și $PO_4^{3-}$. În același timp interferența ionului bicarbonic se elimină prin adăugare de acid percloric.

Într-un alt articol [24] interferența aluminiului, fierului și titanului se elimină prin precipitare cu o soluție de $NH_4OH—NH_4Cl$, iar influența ionilor $SO_4^{2-}$ și $PO_4^{3-}$ este redusă prin folosirea unor rășini schimbătoare de anioni.

Schimbătorul de ioni Dowex 2-X8 este capabil să elimine interferența anionilor $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$ și $CO_3^{2-}$ în determinarea flamefotometrică a calciului din ape [25].

Din apele sărate se pot determina 0—50 p.p.m. de calciu, în prezența a 4% Na, flamfotometric [26]. Calciul se absoarbe din soluție pe o coloană cu rășină Chelex-100 (forma $Na^+$) și sodiul este eluat selectiv cu soluție de HCl, la $pH = 4$. Apoi calciul absorbit se eluează cu HCl 2 N și rășina se spală cu apă distilată. Eluatul și apa de spălare se diluează la un anumit volum și Ca se determină flamfotometric la 622 nm. O serie de ioni ca $Mg^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Cu^{2+}$ și $Fe^{2+}$, prezenți separat în concentrații de 5 p.p.m. fiecare nu interferă, însă aluminiul slăbește intensitatea de emisie a calciului.

Alți cercetători [27] determină calciul din apele naturale prin două metode : flamfotometric și absorbție atomică. Interferența anionilor este eliminată prin adăugare de $LaCl_3$ 1%.

#### 3.11.1.5. ALTE METODE

Bentley și Lee [28] arată că determinarea calciului din apele naturale, prin absorbție atomică, este consistentă numai la *p*H 1,8—3,8.

Un *electrod sensibil* pentru calciu funcționează Nernstian între 0—48°C, prin încorporarea unui lichid schimbător de ioni într-o matrice din policlorură de vinil. Prin diferitele tehnici se elimină interferența elementelor : Zn, Mg, Ba, Na, K, H [29].

## 3.11.2. MAGNEZIUL

#### 3.11.2.1. METODE GRAVIMETRICE

Filtratul rămas la separarea precipitatului de oxalat de calciu (v. determinarea gravimetrică a calciului) se concentrează prin evaporare pînă la 100—150 ml. Se adaugă 2 picături de HCl conc. și apoi 20 ml fosfat de amoniu 25%. După aducerea la fierbere, soluția se neutralizează cu amoniac și apoi se mai adaugă 30—35 ml soluție concentrată de amoniac. Se agită și se lasă în repaus aprox. 12 ore. Se filtrează pe o hîrtie de filtru cantitativă și se spală cu soluție de amoniac 1 : 2. Se transferă hîrtia de filtru cu precipitat într-un creuzet cu masă constantă, se usucă, se calcinează puternic și se cîntărește. Diferența dintre masa creuzetului cu precipitat și masa creuzetului gol dă tocmai cantitatea de pirofosfat de magneziu din probă.

Pentru o probă de 200 ml de apă luată în analiză și pentru $P$ — cantitatea în mg de pirofosfat de magneziu găsită, rezultatele se prezintă :

$$\text{mg } Mg_2P_2O_7/l = P \times 5 ;$$
$$\text{mg MgO/l} = P \times 5 \times 0{,}3621 ;$$
$$\text{mg Ng/l} = P \times 5 \times 0{,}217.$$

### 3.11.2.2. METODE VOLUMETRICE

Magneziul din ape se poate determina prin titrare complexonometrică, în prezența indicatorului *luminol* [30].

În subcapitolul „determinarea durității apelor" se prezintă mai multe metode pentru determinarea volumetrică a magneziului.

Magneziul din soluții alcaline se poate titra biamperometric cu EDTA, la *p*H 9,6 și la un potențial aplicat de 1,4 V. Astfel s-au putut determina 5 μg—5 mg de Mg în 40 până la 100 ml de apă cu o eroare de sub 1%. Calciul nu interferă iar Cu și Ni se maschează cu KCN [31].

### 3.11.2.3. METODE COLORIMETRICE

Metoda standardizată în mai multe țări este aceea care utilizează reactivul *galben-tiazolul*. În baloane cotate de 50 ml se pipetează între 0 și 10 ml soluție etalon care conține 0,05 g Mg/l. Se completează volumul soluției până la 25 ml cu apă distilată. Apoi în fiecare balon cotat se adaugă : 0,5 ml $H_2SO_4$ 1/36 (un volum de $H_2SO_4$ concentrat la 35 volume de apă) ; 4 ml soluție de amidon 1% (se prepară prin dizolvare la cald și se folosește proaspătă) ; 10 ml soluție de sulfat de calciu (soluție saturată) ; 5 ml soluție de galben-thiazol 0,5 g/l ; (5 ml soluție de hidroxid de sodiu 2 N și apă distilată până la aducerea la semn a baloanelor cotate). Probele se omogenizează prin agitare și după 5 minute se examinează fotocolorimetric pe un filtru verde, la 525 nm, față de o soluție martor (tratată identic, dar la care nu s-a adăugat soluție etalon de magneziu). Se trasează graficul de etalonare, trecînd în abscisă 0 ; 2 ; 4 ... 10 mg Mg/l.

Pentru a determina magneziul din apă se iau 25 ml din aceasta, se prelucrează în aceleași condiții ca mai sus, se examinează fotocolorimetric și se raportează la graficul de etalonare.

În această metodă interferă $Li^+$, $Zn^{2+}$, $Al^{3+}$, $Mn^{2+}$ și proteinele.

Magneziul se poate determina din ape în mediu alcalin folosind proprietatea $Mg(OH)_2$ de a adsorbi colorantul *Azo Rubine S*.

Prin examinarea absorbanței la 480—590 nm se pot determina 2—16 μg Mg/ml [32].

La determinarea unor concentrații mici de magneziu din apă naturală s-a folosit cu bune rezultate metoda spectrofotometrică cu reactivul *Albastru Azovan* [33]. Interferența unui număr mare de elemente este neglijabilă.

La *p*H 12, colorantul *Chromotrope 2 B* formează cu magneziul un complex violet, stabil în mediu tamponat cu glicină-hidroxid de sodiu. Această reacție a fost utilizată la determinarea magneziului din apele naturale [34]. Absorbanța se măsoară la 570 nm, iar sensibilitatea metodei este de 40 μg/l.

O metodă mai sensibilă față de cea anterioară este aceea care utilizează *timolftalein complexonul* [35]. Metoda s-a folosit la determinarea unor cantități de 0,08—1,6 μg Mg/l din apele naturale. Absorbanța se măsoară la 610 nm. Nu interferă : $Na^+$, $K^+$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ $CO_3^{2-}$, 200 μg Ba și 300 μg Sr. Interferă un exces de 20 μg Ca, dar se elimină prin titrare cu EGTA ; metalele grele se maschează cu EDTA și trietanolamină ; cuprul, se maschează cu cianură.

Ca reactivi de fluorescență pentru determinarea magneziului din ape mai amintim : *disalicilidenetilendiamina* [36], *N, N'-bis (saliciliden)-2, 3-diaminobenzofuran* [37] și *1-(2'-hidroxi-1'-azobenzen)-2-hidroxibenzen* [38, 39].

Kelley și Fuller [40] descriu o metodă *automată* pentru determinarea colorimetrică a magneziului din apele naturale și reziduale.

#### 3.11.2.4. ALTE METODE

*Determinare polarografică.* Cantități de 0,25—5 μg Mg/l din apele bogate în calciu se pot determina polarografic [41]. Metoda se bazează pe reducerea care apare în soluție de 0,0'-dihidroxiazobenzen, la $pH = 10$ și $E_{1/2} = -0{,}828$ v, în prezența magneziului. Devierea standard este sub 3%. Calciul nu interferă pînă la raportul $Ca/Mg = 100$. Cationii metalici care precipită în soluție alcalină (fierul, aluminiul etc.) se elimină prin centrifugare, înainte de dozarea magneziului.

*Determinare potențiometrică.* Magneziul se determină cu un electrod de specia a doua la *pH* 7 în prezența unui număr mare de ioni metalici polivalenți în apele sărate [42].

*Determinare prin spectrofotometrie de absorbție atomică.* Fresenius și Schneider [43] au studiat influența ionilor $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$ și $NO_3^-$ asupra determinării magneziului din apă prin metoda spectrofotometriei de absorbție atomică. Autorii au ajuns la concluzia că ionii fosforici și sulfurici interferă în determinare, în schimb ionul azotic nu interferă.

### 3.11.3. DURITATEA APELOR

Prin duritate sau titru hidrotimetric se înțelege suma concentrației cationilor metalici existenți în apă, cu excepția ionului de hidrogen și ionilor metalelor alcaline.

Duritatea se poate constata ușor prin faptul că o apă dură, adică bogată în săruri metalice și în special în săruri ale metalelor alcalino-teroase, nu face spumă cu săpunul. Reacția care are loc este următoarea :

$$2\,Na[CH_3 - (CH_2)_{16} - COO^-] + CaCl_2 =$$

$$= Ca[CH_3 - (CH_2)_{16} - COO^-]_2 + 2NaCl$$

stearat de sodiu (solubil) — stearat de calciu (insolubil)

În același timp, duritatea apei poate fi cauzată și de prezența acidului carbonic liber, care printr-o reacție asemănătoare cu cea de mai sus, eliberează acizii grași din săpun, insolubili. Iată deci, motivul pentru care multă vreme duritatea apei se determina cu ajutorul unei soluții titrate de săpun.

În ape se deosebesc următoarele feluri de duritate :

— *duritate totală* ($D_T$) sau titru hidrotimetric ($T_H$), aceasta corespunde sumei concentrațiilor de calciu și magneziu ;

— *duritate temporară* ($D_K$) sau titru alcalimetric complet ($T_{AC}$), care corespunde sumei alcalinității carbonatate și bicarbonatate ;

— *duritate permanentă* ($D_P$) datorată numai clorurilor și sulfaților de calciu și magneziu, care persistă după descompunerea carbonaților și bi-

carbonaților prin fierberea probei de apă și care este egală cu diferența dintre $D_T$ și $T_{AC}$.

Duritatea unei ape se exprimă în *grade de duritate*, care diferă de la o țară la alta. Astfel, 1 grad francez de duritate este egal cu 10 mg $CaCO_3$/l, iar 1 grad german de duritate este egal cu 10 mg CaO pe litru de apă.

În tabela 18 se arată corespondența între gradele de duritate, adaptate în diferite țări.

*Tabela 18*

**Corespondența dintre gradele de duritate, adaptate în diferite țări**

| | Grad francez | Grad englez | Grad german | Grad american | Miliechivalenți |
|---|---|---|---|---|---|
| Grad francez | 1,00 | 0,70 | 0,56 | 0,58 | 0,200 |
| Grad englez | 1,43 | 1,00 | 0,80 | 0,83 | 0,286 |
| Grad german | 1,79 | 1,25 | 1,00 | 1,04 | 0,358 |
| Grad american | 1,72 | 1,20 | 0,96 | 1,00 | 0,340 |
| Miliechivalenți | 5,00 | 3,50 | 2,80 | 2,90 | 1,000 |

În țara noastră s-a adoptat gradul german pentru exprimarea durității apelor.

*Duritatea temporară*, așa după cum s-a arătat, corespunde cu alcalinitatea totală, carbonatată și bicarbonatată. Pentru determinare, se efectuează mai întîi o probă de încercare cu fenolftaleină și anume în apa luată spre analiză se adaugă cîteva picături de indicator. Dacă soluția se înroșește, înseamnă că apa este alcalină și atunci se vor efectua determinări de duritate temporară. În cazul în care proba cu fenolftaleină este negativă, apa nu conține carbonați și bicarbonați și deci, nu are duritate temporară.

Pentru determinarea durității temporare, se iau 100 ml probă de apă într-un vas conic, se adaugă cîteva picături de fenolftaleină și se titrează cu soluție de HCl 0,01 N pînă la viraj de la roșu la slab roz. În felul acesta s-au titrat carbonații. Într-un alt vas conic, se iau 100 ml probă de apă și se titrează bicarbonații cu HCl 0,01 N, în prezență de metilorange.

Numărul de ml de HCl 0,01 N, utilizați pentru cele două titrări, multiplicat cu 2,8 conduce direct la cantitatea în miligrame de CaO pe litru de apă.

Duritatea temporară se poate determina și prin titrare cu $H_2SO_4$ 0,025 N, în prezența indicatorilor *albastru de bromcrezol* și *metilorange* [44]. După tamponare, în aceeași probă de apă se determină complexonometric duritatea totală.

*Duritatea permanentă* se reduce la determinarea sumei calciului și magneziului din proba de apă după ce aceasta a fost ținută la fierbere, timp de 10 minute cu acid clorhidric, adică după eliminarea completă a bioxidului de corbon. În multe cazuri, duritatea permanentă se află prin diferența dintre duritatea totală și duritatea temporară.

3.11.3.1. DURITATEA TOTALĂ

Este duritatea care interesează cel mai mult. Aceasta înseamnă determinarea sumei calciului și magneziului din probele de apă prin diferite metode, indiferent de forma sub care se află ionii metalelor respective.

La determinarea durității totale cel mai frecvent sînt utilizate metodele volumetrice și în mod deosebit cele complexonometrice.

### 3.11.3.1.1. Metode volumetrice

*Titrarea cu palmitat de potasiu.* Palmitatul de potasiu precipită sărurile de calciu și magneziu din proba de apă, după ce prin fierbere cu acid clorhidric a fost eliminat cantitativ bioxidul de carbon, liber sau combinat. Picătura în exces de palmitat de potasiu adăugat provoacă virarea indicatorului fenolftaleină.

Soluția de palmitat de potasiu se prepară prin diluarea a 300 ml de glicerină pură (din care s-au eliminat acizii grași prin fierbere cu o cantitate strict necesară de KOH alcoolic N/5 în prezență de fenolftaleină) cu 400 ml alcool 95% și adăugarea a 26 g de acid palmitic pur. Se neutralizează strict soluția cu potasă alcoolică N/5 (7—8 g KOH + 20 ml apă distilată + 200 ml alcool etilic 95%) pînă ce fenolftaleina adăugată anterior virează la coloratia roz. Apoi soluția se completează în balon de 1 litru cu alcool 95% și după 24 de ore, se filtrează dacă este cazul, într-un balon uscat.

Normalitatea exactă a soluției de palmitat se obține titrînd o soluție formată din cloruri de calciu și magneziu (4 me Ca + 2 me Mg). Se efectuează și o corecție privind consumarea soluției de palmitat de către o probă de apă distilată.

Determinarea propriu-zisă constă în fierberea a 100 ml probă de apă, timp de 10 minute, neutralizată cu HCl 0,1 N în prezență de metilorange. După răcire, proba se neutralizează strict cu potasă alcoolică, în prezență de fenolftaleină. Cu ajutorul a 1—2 picături de HCl 0,1 N proba se aduce la coloratie galbenă. Apoi se titrează cu palmitat de potasiu 0,1 N pînă la viraj roz.

Notînd cu :

$V$ — ml soluție de palmitat utilizați la titrarea probei ;

$C$ — ml soluție de palmitat consumați de proba albă (apă distilată) ;

$F$ — factorul de corecție, față de soluția etalon ($CaCl_2 + MgCl_2$),

se calculează duritatea în miliechivalenți *(me)*, aplicînd formula :

$$me_{(Ca+Mg)} = (V - C) \times F$$

*Observații.* Pentru titrare nu trebuiesc utilizați mai mult de 8 ml soluție de palmitat. În caz contrar, proba de analizat trebuiește diluată. În locul palmitatului de potasiu se poate utiliza stearat, oleat etc.

*Titrarea cu $Na_2CO_3$.* Un anumit volum din proba de apă termală se neutralizează cu HCl și se trece printr-o coloană cu rășină schimbătoare de ioni [45]. Coloana se spală cu apă distilată. Apoi apa de spălare și

eluare se combină şi se titrează cu soluţie de $Na_2CO_3$ utilizînd metiloranjul ca indicator.

*Titrarea cu complexon III.* Metalele alcalino-teroase formează cu sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic (EDTA) complecşi de tip chelat. Sfîrşitul reacţiei este pus în evidenţă cu ajutorul indicatorilor metalo-cromici sau prin alte metode (optice şi electrometrice).

Un anumit volum din proba de apă (25 ; 50 sau 100 ml, în funcţie de concentraţia calciului şi magneziului) se transferă într-un vas conic. Dacă s-au luat 25 sau 50 ml din apa de analizat, se completează cu apă distilată pînă la 100 ml. Proba se încălzeşte pînă la aproximativ 60°C şi se tratează cu 5 ml soluţie tampon (54 g $NH_4Cl$+350 ml $NH_4OH$ 25%+apă distilată pînă la 1 litru) şi cu 15 picături de indicator *Negru eriocrom T* (soluţie 0,4% în alcool etilic). Apoi se titrează cu complexon III 0,02 N pînă la viraj de la roşu la albastru clar. Fie *V* mililitri soluţie de complexon III, folosiţi la titrare şi pentru 100 ml probă de apă supusă analizei, duritatea va fi :

$$\text{Mg CaO} = 1{,}12 \times 10 \times V$$
$$\text{grade de duritate} = 1{,}12 \times V$$

*Observaţii.* Se poate folosi şi indicator solid : aproximativ 0,1 g de amestec format între 1 g Negru eriocrom T şi 100 g NaCl.

Atunci cînd se analizează probe de apă care conţin carbonaţi şi bicarbonaţi (reacţie pozitivă cu fenolftaleină) este necesar să se elimine în prealabil dioxidul de carbon prin fierbere cu HCl.

Katz şi Navone [46] aduce proba de apă la *p*H 12—13 cu NaOH cînd magneziul precipită şi titrează calciul, în prezenţă de *Eriocrom Blue SE*, cu EDTA. Apoi la soluţie se adaugă HCl, se dizolvă magneziul, se tamponează la *p*H 10,1 şi se titrează magneziul cu EDTA, folosind indicatorul Negru eriocrom *T*.

Duritatea apelor naturale şi de canal se determină prin titrare cu EDTA, folosind doi indicatori : *murexidul* şi Negru eriocrom *T*. Interferenţa altor cationi în afară de calciu şi magneziu se elimină prin complexare cu cianură de potasiu [47].

Marti şi Herrero [48] concentrează calciul şi magneziul din probele de apă cu ajutorul răşinii *Zerolit 225* în forma sodică. Apoi magneziul se eluează cu acetat de amoniu 1 M şi se titrează cu EDTA în prezenţă de murexid, iar calciul se eluează cu lactat de amoniu 1 M şi se titrează folosind murexidul ca indicator.

La analiza calciului şi magneziului din apele sărate s-au utilizat metode complexonometrice folosind indicatorii *calceina* pentru calciu şi Negru eriocrom *T* pentru magneziu [49].

După tamponare la *p*H = 10, duritatea apelor se poate determina prin titrare cu *EDTA* în prezenţa indicatorului format din *benzidină* şi acid *cromotropic* [50].

Pentru determinarea durităţii totale a apelor prin metode complexonometrice se poate folosi cu foarte bune rezultate [51] indicatorul mixt : Negru eriocrom *T*+*ftaleinpurpură*+roşu de metil. Virajul de la roşu la verde este mult mai net faţă de cel al indicatorului Negru eriocrom *T*.

Un alt indicator folosit la titrarea chelatometrică a calciului şi magneziului din ape este *3', 3''-bis (2-hidroxi-3-carboxinaftalenazo) fenolfta-*

*leina* [52]. Calciul se titrează la *p*H 13 și culoarea soluției se schimbă de la roșu la albastru violet. Soluția se aduce la *p*H 10 și se titrează magneziul, virajul fiind de la albastru la roșu violet.

Calciul+magneziul, manganul și zincul au fost titrați chelatometric consecutiv în apele acide de drenaj din mină [53]. Titrarea se bazează pe un principiu nou de demascare selectivă a complexului Mn-CN cu acidul ascorbic. Soluția tampon, formată din cianură de potasiu, trietanolamină, $NH_4Cl$ și $NH_4OH$, se adaugă la probă pentru a masca Mn, Zn și alte metale, iar suma Ca+Mg se titrează cu EDTA în prezența *timolftaleincomplexonului* ca indicator. Se adaugă un exces cunoscut de EDTA și acid ascorbic, soluția se încălzește la 60—70°C, timp de 5—10 minute suficient pentru ca manganul să fie demascat și să se chelatizeze. Excesul de EDTA se retitrează cu sulfat de magneziu. În final, zincul se titrează cu EDTA după demascare cu formaldehidă. Aluminiul și fierul interferă în metodă, dar aceste metale se elimină inițial.

Un procedeu de titrare chelatometrică succesivă a calciului și magneziului se bazează pe utilizarea indicatorului *Albastru de hidroxinaftol* [54]. Calciul se titrează la *p*H 13, apoi se tamponează soluția la *p*H 10 și magneziul se titrează în prezența aceluiași indicator. Fierul și aluminiul interferă, dar se elimină prin adăugare de cianură de potasiu și trietanolamină.

În titrarea complexometrică a calciului și magneziului din ape, rezultate bune se obțin cînd se utilizează indicatorul de fluorescență *DHNA* adică 1-dicarboxylmethylaminomethyl-2-hydroxy-3-naftoic acid [55] sau indicatorul *ET-00* [56].

Din apele sărate calciul și magneziul se pot determina împreună cu stronțiul [57]. Inițial se determină suma Ca+Mg+Sr. Apoi se titrează calciul și stronțiul, iar magneziul se află prin diferență. În final, se titrează calciul, iar stronțiul se determină prin diferență.

Microduritatea apelor se poate determina chelatometric folosind o *hîrtie reactiv*, îmbibată cu indicatori [58]. Eroarea este sub 0,07 miliechivalenți pe litru pentru o probă de apă de 25 ml.

*Murexidul* singur se poate utiliza și el pentru determinarea complexometrică a durității apelor [59].

Efectuînd o statistică asupra rezultatelor metodelor manganimetrice și complexonometrice pentru calciu și magneziu, s-a ajuns la concluzia că metodele complexonometrice sînt mai rapide, mai comode și mai precise față de celelalte metode [60].

*Titrări fotometrice.* Proba de apă, care conține calciu și magneziu, se tamponează la *p*H = 10 și se titrează cu EDTA în flux constant, în prezența indicatorului Negru eriocrom *T*. Cu un aparat semiautomat, constînd dintr-un fototub racordat la sursa de lumină, se înregistrează fotocurentul. Pe curba de titrare apar două inflexiuni distincte corespunzătoare volumelor de echivalență pentru cei doi ioni [61].

Un colorimetru cu înregistrare continuă a fost folosit într-o metodă asemănătoare cu cea de mai sus pentru determinarea durității apelor [62]. Metoda permite determinarea sumei Ca+Mg pînă la 0,125 p.p.m., exprimată în $CaCO_3$. Lucrînd la *p*H 11—12, interferența ionilor Fe(II), Fe(III) și Cu(II) este eliminată.

Duritatea apelor se poate determina prin titrare vizuală sau spectrofotometrică cu *EDTA* la pH = 10 şi în prezenţa indicatorului mixt : *Arsenazo I+tris-(hidroximetil)-aminometan (THAM)* [63].

Wuenscher şi Hoffman [64] propun un amestec de reactivi *(Calmagite, borax, NaOH şi EDTA)* pentru determinarea rapidă a durităţii reziduale în apa de alimentare a cazanelor.

*Titrări potenţiometrice.* După eliminarea clorului cu ajutorul schimbătorilor de ioni [65], metalele calciu, magneziu, stronţiu şi bariu se pot titra direct cu EDTA, la pH 9—10,5 folosind un electrod de argint.

Mascini [66] preferă utilizarea electrodului selectiv solid de cupru pentru titrarea potenţiometrică a calciului şi magneziului din ape. Devierea standard este 0,1—0,5%.

Duritatea scăzută a lacurilor şi apelor curgătoare se poate determina cu un titrator potenţiometric continuu. În lucrarea [67] se prezintă o bloc diagramă detaliată a aparatului respectiv.

Calciul şi magneziul din apele sărate se pot determina cu o precizie de 0,5%, folosind *electrozi schimbători de ioni lichizi* ca detectori ai punctului de echivalenţă în titrarea chelatometrică cu *EGTA* şi *DCTA* [68, 69]. Electrozi asemănători se utilizează şi în lucrarea [70].

Aceleaşi metale se pot titra potenţiometric direct [71]. Calciul se titrează cu o soluţie de sare tetrasodică a *EDTA*, la pH 8. Punctul de echivalenţă reprezentat printr-un maximum ascuţit se determină cu un pH-metru înregistrator. Magneziul se maschiază cu citrat. Titrarea se continuă pînă ce un nou maximum ascuţit indică punctul de titrare a magneziului. Limita de detectare este de 5 μg/l.

Thompson [72] şi Thompson şi Ross [73] folosesc electrozi selectivi pentru calciu şi electrozi selectivi pentru magneziu la măsurarea procentajului de ionizare al acestor metale în apele sărate. Autorii au stabilit că 90% din magneziu şi 84% din calciu se găsesc în stare ionizată în apele respective.

*Titrări conductometrice.* Ceauşescu şi al. [74] titrează conductometric cu EDTA clorurile de calciu, magneziu şi bariu. Metoda este cantitativă şi se pretează la determinarea durităţii apelor.

*Titrări amperometrice.* Calciul şi magneziul din ape se pot determina printr-o metodă rapidă şi directă [75]. Proba de apă se evaporă la sec, reziduul se dizolvă în HCl concentrat şi soluţia se diluează la 50 ml cu apă. Un volum de 2 ml din soluţie se tamponează şi se titrează cu EDTA pînă se observă o creştere bruscă a curentului.

### 3.11.3.1.2. Metode colorimetrice

O metodă colorimetrică pentru determinarea a 0,2—5,0 μg-echivalent de duritate/l în apele alimentare se bazează pe reacţia dintre magneziu şi *Chrome Dark Blue*. Calciul prezentat în probă se transformă într-o cantitate echivalentă de magneziu prin adăugarea unei soluţii de complexonat de magneziu (calciul substituie magneziul din complexonatul adăugat). Interferenţa cuprului se elimină prin adăugare de tiosulfat [76].

Calciul şi magneziul se determină spectrofotometric automat în ape cu ajutorul reactivului *Erio T.*

La 571 nm, adăugînd exces de Erio *T*, absorbanța este proporțională cu concentrația magneziului. Prin adaus de MgEDTA, calciul este deplasat din complexul cu Erio *T* și se măsoară la aceeași lungime de undă [77].

### 3.11. 3.1.3. Metode polarografice

Calciul și magneziul din probe de apă se pot determina printr-o metodă bazată pe descreșterea înălțimii undelor polarografice anodice ale *EDTA* și *EGTA* [78]. Suma Ca+Mg se determină din înălțimea undei anodice a *EDTA* și subsecvent calciul se determină într-o probă separată din descreșterea undei anodice a EGTA. În metodă interferă agenții complexanți puternici ai mercurului (cianura), precum și metalele : Cu, Zn, Co și Cd.

Date referitoare la determinarea polarografică a calciului și magneziului din ape se mai găsesc și în lucrările [79, 80].

### 3.11.3.1.4. Alte metode de determinare

*Absorbție atomică*. Metoda s-a aplicat la determinarea calciului și magneziului din apa izvoarelor termale. Autorul [81] arată că metoda se pretează pentru determinarea unor cantități mici de calciu și magneziu dar este necesar să se elimine elementele interferente așa cum este acidul silicic. La determinarea calciului și magneziului în flacără de aer-acetilenă interferează elementele Si, Al, Ti, V, cînd sînt în concentrații mari [82].

*Diluție izotopică*. Takanaka și al. [83] au determinat duritatea apelor prin această metodă și au ajuns la concluzia că se obțin rezultate bune atunci cînd concentrația în calciu depășește 150 mg/l, însă pentru concentrații mici erorile sînt deosebit de mari.

### 3.11. 3.1.5. Separarea calciului și magneziului de metalele alcaline

Rășina schimbătoare de cationi fenolsulfonică, *Tulsion 14* [84] poate fi utilizată pentru separarea calciului și magneziului din apa sărată, de sodiu și potasiu. Primele două metale se absorb pe rășină în timp ce ultimele două metale trec nereținute.

## 3.11.4. STRONȚIUL

### 3.11.4.1. METODE GRAVIMETRICE

Metoda gravimetrică de determinare a stronțiului sub formă de sulfat, deși precisă, este foarte greoaie și de aceea se utilizează rar.

Separarea sulfaților de stronțiu și de bariu se bazează pe diferența de solubilitate a acestora în soluții diluate de acizi. În timp ce sulfatul de bariu este insolubil în acizi diluați sau în soluție de carbonat de amoniu, sulfatul de stronțiu este destul de solubil în acizi diluați iar sub acțiunea carbonatului de amoniu se transformă în carbonat de stronțiu.

În vederea analizei, 60—100 litri de apă se evaporă într-un recipient de cupru pînă la un volum de 4—5 litri. Lichidul alcalin se filtrează și

reziduul se spală cu apă fierbinte pînă ce ultimele porțiuni din filtrat nu mai dau reacție alcalină. Se transferă reziduul din recipient și de pe filtru într-o capsulă mare de porțelan, se tratează cu acid clorhidric în exces apreciabil și se adaugă 5 picături de $H_2SO_4$ 1 : 6. Eventualele particule de reziduu aderate la pereții vasului de cupru se antrenează în capsulă cu puțin acid acetic 1 : 10.

Conținutul capsulei se evaporă la sec, se reia cu HCl 1 : 10 și se filtrează. Rezultă reziduul $R_1$ în care se dozează bariul și soluția $S_1$ în care se dozează stronțiul.

Soluția $S_1$ se diluează și se tratează la cald cu hidrogen sulfurat. Dacă este cazul se filtrează. Filtratul se tratează cu $HNO_3$ 1 : 10, se aduce la fierbere și apoi se precipită fierul cu cîteva picături de $NH_4OH$ concentrat. Se filtrează hidroxidul feric și filtratul se suprasaturează cu amoniac. Manganul se elimină din precipitatul eventual format prin dizolvare cu HCl concentrat și precipitare cu amoniac pur. Se filtrează. Operația se repetă de mai multe ori. Manganul rezidual din filtratele reunite se elimină cu ajutorul sulfurii de amoniu. Se filtrează. Lichidul filtrat se tratează cu amoniac și carbonat de amoniu. Se izolează precipitatul și se redizolvă în $HNO_3$ 1 : 10.

Soluția se reunește cu $S_2$ (vezi dozarea gravimetrică a bariului) și se evaporă pînă la sec. Reziduul se reia cu amestec de alcool și eter (1 : 1) pentru dizolvarea azotatului de calciu.

Se dizolvă în apă distilată reziduul care nu s-a dizolvat în alcool și eter și soluția se concentrează prin evaporare. Apoi se tratează cu o soluție de sulfat de amoniu 1 : 4 și se lasă în repaus 12 ore.

La soluția $S_3$ (vezi determinarea gravimetrică a bariului) se adaugă de 3 ori mai mult alcool (în volume) și se filtrează pe un mic filtru. Pe același filtru se filtrează și precipitatul obținut mai sus cu sulfat de amoniu 1 : 4, apoi se spală bine pînă ce ultimele porțiuni de filtrat nu mai precipită cu o soluție de oxalat de amoniu 5%. Filtrul cu precipitatul de sulfat de stronțiu se usucă, se calcinează și se cîntărește.

Dacă $G$ este greutatea în mg de sulfat de stronțiu și $V$ este volumul în litri din proba de apă luată în analiză, calculul se efectuează :

$$\text{mg Sr/l} = \frac{G \times 0{,}4771}{V}$$

Pentru determinarea gravimetrică a stronțiului din apele minerale se procedează în modul următor [85] : Proba de apă se evaporă la sec și se topește cu $Na_2CO_3$. Reziduul se dizolvă în HCl și metalele : Mg, Al și Fe se precipită cu $NH_4OH$. La filtrat se adaugă complexon III și sulfat de amoniu cînd stronțiul se precipită ca $SrSO_4$, la pH 4,5. Pentru eliminarea completă a calciului se recomandă o dublă precipitare.

### 3.11.4.2. METODE SPECTROFOTOMETRICE

La probe de apă sărată se adaugă o cantitate cunoscută din soluția unei sări de calciu. Stronțiul se coprecipită cu calciul prin adăugare de acid oxalic. După filtrare, precipitatul se spală, se usucă, se calcinează și se dizolvă într-o cantitate mică de acid clorhidric. Apoi soluția se tratează cu $NH_4OH$ 0,3 M. Proba se trece printr-o coloană cu rășină Dowex 50

W-X 12, calciul se eluează cu acetat de amoniu 1,5 M, iar stronțiul cu HCl 6 N. Eluatul cu stronțiu se evaporă la uscare, se încălzește în continuare pentru eliminarea clorurii de amoniu și reziduul se dizolvă într-un anumit volum de apă distilată.

La o cotă parte din soluție se adaugă o soluție tampon $NH_4Cl$—$NH_4OH$ și *o-cresolftalein complexon*. Absorbanța se măsoară la 575 nm. Autorii [86] arată că din coloană se recuperează 96—97% Sr impurificat cu numai 0,005% Ca.

### 3.11.4.3. METODE FOTOMETRICE ÎN FLACĂRĂ

Pentru dozarea prin fotometria în flacără a stronțiului este necesar un fototub sensibil față de radiațiile cuprinse între 400 și 625 nm.

*Curba de etalonare* se trasează în modul următor : Într-o serie de baloane cotate de 100 ml se pipetează 0 ; 2 ; 5 și 10 ml soluție etalon de stronțiu, care conține 0,1 g Sr/l (0,1 685 g $SrCO_3$ uscat în etuvă la 105°C, timp de 12 ore, se dizolvă în cantitatea suficientă de HCl 1 : 1, se adaugă 200 ml apă distilată, se fierbe pentru eliminarea $CO_2$, se răcește, se ajustează *p*H-ul în prezență de roșu de metil cu HCl 1 : 1 sau cu $NH_4OH$ 3 N și se aduce cu apă distilată fiartă și răcită la 1 000 ml, în balon cotat) și se completează la semn baloanele cu apă distilată. Se examinează la flamefotometru la 460,7 nm și la 454 nm pentru a face corecțiile de fond spectral, apoi se efectuează corecția pentru proba martor (care nu conține stronțiu) și se trasează graficul de etalonare, trecînd în abscisă 0 ; 2 ; 5 și 10 mg Sr/l corespunzător volumelor din soluția etalon pipetate.

În vederea analizei, într-un balon de 100 ml se ia proba de apă și după examinare se raportează la graficul de etalonare.

Pentru eliminarea interferențelor este mai bine ca la trasarea curbei de etalonare în soluții să se adauge un anumit volum din apa de analizat (de ex. 50 ml). Apoi 50 ml din apa de analizat să se dilueze cu apă distilată la 100 ml. Densitatea optică a probei de apă să se sustragă din densitățile optice ale soluțiilor etalon și diferențele respective să fie utilizate pentru trasarea curbei de etalonare.

Procedeul adiționării standard s-a folosit cu bune rezultate la determinarea stronțiului în apele din zăcămintele de gaze naturale și petrol [67, 88].

Puține sînt cazurile în care stronțiul din ape se determină direct prin metoda flamfotometrică [89]. De cele mai multe ori, înaintea determinării se efectuează separarea stronțiului de metalele alcaline, alcalino-teroase sau de alți ioni interferenți.

Astfel, pentru determinarea flamfotometrică a unor cantități mici de stronțiu din ape (0,2—1,0 μg/ml) este necesară separarea de calciu prin procedeul cu acetonă [90].

Stronțiul poate fi separat de anionii și metalele alcaline care interferă prin procedeul schimbului ionic [91]. Apoi la soluția cu stronțiu se adaugă butanol cu scopul creșterii intensității de emisie. Metoda permite determinarea a 0,1 μg Sr/ml cu o deviere standard de 3,1%.

Stronțiul și alte metale alcalino-teroase se separă de ionii care interferă prin precipitare cu oxalat și nitrat [92]. Apoi stronțiul se separă de

metalele alcalino-teroase cu ajutorul schimbătorilor de ioni sau mai bine prin chelatizare cu complexon și se determină flamfotometric. Limita de detectare este de 0,1—0,2 mg/l.

### 3.11.4.4. METODE SPECTROGRAFICE

Diferite tehnici spectrografice se utilizează pentru determinarea stronțiului din ape.

Stronțiul se determină spectrografic, cu electrozi de cărbune, în apele de suprafață, după evaporarea acestora pînă la 1/100 din volumul inițial [93]. Astfel se pot determina 0,27—0,65 mg Sr/l.

La determinarea stronțiului din apele sărate sursa de scînteie constă într-un electrod de cupru sub formă de tub capilar, fixat de bară [94]. Electrodul capilar este conectat la un vas de cuarț de 2 ml care conține proba. Prin capilaritate soluția ajunge în electrod, se evaporă și trece în scînteie.

În apele naturale stronțiul se determină spectrografic alături de calciu și magneziu [95]. Scînteia se produce între un electrod sub formă de placă și altul hemisferic. Linia cuprului de la 3 247,5 Å se folosește ca standard intern. Rezultatele sînt comparabile cu cele chimice sau flamefotometrice.

Într-o altă tehnică de lucru [96], 500—1 000 ml probă de apă se evaporă pînă la sec. Reziduul se reia cu acid azotic și apoi cu acid sulfuric și după evaporare pînă la sec se mojarează.

Proba mojarată se supune spectrului de arc și fotometric se măsoară pentru stronțiu linia 4 607 Å și pentru calciu linia 4 878 Å.

În vederea determinării spectrografice, stronțiul se separă de calciu și magneziu cu ajutorul rășinilor schimbătoare de cationi [97]. Un volum de 30 pînă la 5 litri de apă se trec prin rășina sulfopolistiren, care conține 0,16% divinilbenzen. De pe coloană stronțiul se eluează cu complexon III.

Separarea stronțiului de oxizii celorlalte metale alcalino-teroase se poate efectua și prin precipitare selectivă [98], înaintea determinării spectrografice.

### 3.11.4.5. METODE PRIN FLUORESCENȚĂ DE RAZE X

În apa de alimentare a populației, stronțiul s-a determinat prin spectrometria fluorescenței de raze X [99]. Inițial stronțiul s-a coprecipitat cu oxalatul de calciu. Precipitatul s-a filtrat și apoi s-a calcinat la 500°C cînd au rezultat carbonații respectivi. După dizolvare în acid azotic soluția s-a evaporat la uscare și apoi s-a redizolvat cu o soluție de RbCl (rubidiul în calitate de standard intern compensează efectul de absorbție al concentrațiilor variabile de calciu) și s-au măsurat intensitățile fondului și ale radiației $K\alpha$, atît pentru stronțiu, cît și pentru rubidiu.

Metoda dă posibilitatea determinării a 0,5 μg de stronțiu.

Visapaa [100] utilizează tehnica adiționării standard.

La determinarea calciului și stronțiului din diferite materiale și apă, cercetătorii [101] discută teoria fluorescenței de raze X, echipamentul experimental utilizat, metode, avantagii, surse de erori.

### 3.11.4.6. METODE PRIN ACTIVARE CU NEUTRONI

Stronțiul din apele sărate se coprecipită cantitativ cu oxalat de calciu și după filtrare precipitatul se iradiază [102].

Izotopul $^{87}Sr$ se separă de calciu prin metode radiochimice, se măsoară activitatea cu ajutorul unui detector NaI(T 1) și se compară cu standarde tratate la fel.

Pentru separarea stronțiului din apele care conțin cantități mari de calciu, Boni [103] utilizează atît schimbătorii de ioni cît și precipitarea selectivă cu *rodizonat de potasiu*. În final, se determină cantitatea totală de radiostronțiu.

S-a folosit și tehnica adiționării standard [104]. La proba de apă se adaugă o mică cantitate de stronțiu și carbonat de sodiu. Amestecul se lasă să se digere cîteva ore, la 90—95°C. Prin decantare se oprește reziduul și un volum de 175 ml de lichid, restul se aruncă. Se potrivește *p*H-ul probei la 4,8 se adaugă soluție de EDTA și $NH_4OH$ și soluția se filtrează prin rășina Dowex AG-50 W—X 8. Calciul, magneziul, sărurile de amoniu și metalele alcaline se eluează primele. Apoi se eluează stronțiul, soluția se evaporă la uscare, reziduul se transferă pe o plănșetă și se supune examinării cu un numărător de particule.

La determinarea stronțiului radioactiv din apele menajere și reziduale, separarea de calciu și bariu se efectuează astfel [105] : Calciul se complexează cu EDTA iar stronțiul și bariul se precipită cu o soluție de $K_2CO_3$. După filtrare, precipitatul se dizolvă, bariul se precipită în mod controlat cu $K_2CrO_4$, iar stronțiul rămîne în soluție.

Pentru determinarea magneziului, stronțiului și nichelului din apa unor lacuri s-au folosit atît spectrometria $\gamma$, cît și spectrometria $\beta$ [106].

Procedee detaliate pentru determinarea stronțiului-90 în apele de canal și reziduale se prezintă în lucrările [107, 108].

### 3.11.4.7. ALTE METODE

*Metoda polarografică*. Stronțiul se determină alături de bariu, în prezența unui mare exces de calciu, din apele de mină [109]. Calciul se elimină prin schimb ionic, iar stronțiul și bariul se determină direct prin înregistrarea curbei polarografice, în atmosferă de azot, la —1,7 v.

*Metoda prin absorbție atomică*. Diferența de salinitate între proba de apă și standarde poate constitui o sursă serioasă a erorilor în determinarea stronțiului din apele sărate prin metoda absorbției atomice [110]. Deci, se impune ca standardele să conțină aceeași salinitate ca și probele de apă.

Cantități de stronțiu cuprinse între 1,8—6,3 p.p.m., în izvoarele de apă termală se determină prin absorbție atomică.

Proba se tratează cu HCl pînă la 0,5 M, se adaugă 2 000 p.p.m. de Lantan pentru a masca interferența ionilor $K^+$, $Na^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $SO_4^{2-}$ și $PO_4^{3-}$ [111].

*Metoda cromatografică*. Boeni [112] schițează o metodă cromatografică circulară pe hîrtie pentru determinarea stronțiului din apele sărate. Metoda se caracterizează prin comoditate și precizie.

## 3.11.5. BARIUL

Bariul se găseşte în cantităţi foarte mici în ape şi din această cauză metalul se determină numai în cazuri excepţionale.

### 3.11.5.1. METODE GRAVIMETRICE

După separarea stronţiului, bariul se determină gravimetric ca sulfat.

Reziduul $R_1$ (vezi determinarea gravimetrică a stronţiului) se antrenează cu o mică cantitate dintr-o soluţie 20% de carbonat de sodiu într-o capsulă de porţelan şi se fierbe pînă la dizolvarea completă a dioxidului de siliciu. Soluţia caldă se filtrează şi reziduul se spală cu apă distilată. Filtrul cu reziduu se calcinează şi se topeşte cu $Na_2CO_3$. Topitura se reia cu apă distilată, se aduce la fierbere şi se filtrează carbonaţii insolubili.

Precipitatul se dizolvă în HCl 1 : 10 şi prin soluţie se barbotează un curent de hidrogen sulfurat. Se filtrează dacă este cazul. Se evaporă filtratul pe o baie de apă pînă la sec, reziduul se reia cu apă care conţine cîteva picături de HCl concentrat şi se adaugă cîteva picături de $H_2SO_4$ 1:6. Se filtrează. Rezultă soluţia $S_2$ (care se utilizează la dozarea stronţiului) şi reziduul $R_2$.

Reziduul $R_2$ se dizolvă într-o soluţie de carbonat de amoniu (10 g $(NH_4)_2CO_3$+40 ml apă distilată+10 ml $NH_4OH$ concentrat), se acoperă şi se lasă în repaus 12 ore. Se filtrează, se spală precipitatul cu apă distilată şi apoi cu $HNO_3$ 1 : 10 pentru a elimina urmele de calciu şi stronţiu. Se spală din nou cu apă distilată. Filtratul constituie soluţia $S_3$ (care se păstrează pentru dozarea stronţiului).

Hîrtia de filtru cu precipitatul de sulfat de bariu se usucă într-un creuzet cu masă constantă, se calcinează la roşu şi se cîntăreşte.

Dacă $G$ este masa în miligrame de sulfat de bariu şi $V$ este volumul în litri din proba de apă luată în analiză, calculul se efectuează :

$$\text{mg Ba/l} = \frac{G \times 0{,}5884}{V}$$

### 3.11.5.2. ALTE METODE

*Determinare prin spectrofotometrie de absorbţie atomică.* Bariul se separă şi se concentrează pe răşina Dowex 50 W—X 8 înaintea determinării. O atenţie mare trebuie acordată faptului că sodiul în cantităţi mari deplasează bariul din răşină [113].

*Determinare spectrografică.* Bariul din apele sărate se concentrează pe răşina schimbătoare de cationi Dowex 50 W [114]. După eluare, bariul se precipită ca fluorură şi astfel se separă de calciu şi stronţiu. În final, bariul se măsoară spectrografic.

*Determinare polarografică* (vezi determinarea polarografică a stronţiului).

## 3.11.6. BERILIUL

Metalul se analizează rar în probele de apă.

### 3.11.6.1. METODE COLORIMETRICE

Metoda cea mai utilizată se bazează pe reacția beriliului cu *acidul sulfosalicilic*. Compusul colorat care rezultă absoarbe lumina la 320 nm.

Pentru trasarea curbei de etalonare, într-o serie de pahare de 100 ml se introduc 0, 1, 2, 3, 4, 5 ml soluție etalon (0,005 g Be/l) și se completează cu apă distilată pînă la 10 ml. În fiecare pahar se adaugă 2 ml soluție de EDTA 0,1 M și 2 ml acid sulfosalicilic 5%. Se potrivește *p*H-ul soluțiilor la valori cuprinse între 9,5—10,5 cu amoniac sau acid clorhidric și apoi acestea se transferă în baloane cotate de 25 ml și se aduc la semn cu apă distilată. Se omogenizează prin agitare și după 15 minute se măsoară absorbanța la 320 nm și se trasează curba de etalonare.

În vederea analizei, se ia 1 litru probă de apă și se evaporă într-o capsulă de platină pînă la sec. Reziduul se reia cu 2 ml $H_2SO_4$ 9 N și se transferă într-un pahar de 100 ml spălînd interiorul capsulei de platină cu 8 ml de apă distilată. Se adaugă 2 ml soluție de EDTA, 2 ml soluție de acid sulfosalicilic și se aduce *p*H-ul la 9,5—10,5 cu HCl sau amoniac. Se transferă într-un balon cotat de 25 ml, completînd volumul cu apă distilată pînă la semn. După 15 minute se măsoară absorbanța la 320 nm, față de proba martor și se raportează la curba de etalonare.

*Observație.* Azotații, fosfații, aluminiul și fierul interferă în reacție.

O metodă sensibilă pentru determinarea beriliului este aceea care utilizează reactivul *Berillon II* [115, 116]. Beriliul din apele naturale se coprecipită cu hidroxizii de Fe și Al, la *p*H 8—8,5. Precipitatul se dizolvă în $H_2SO_4$ 0,1 N. Beriliul se separă prin schimbători de ioni și se determină fotometric cu reactivul amintit. Sensibilitatea metodei este de 2 μg Be/l.

Dunaeva [117], la determinarea beriliului cu același reactiv, mascheiază fierul cu acid ascorbic și alți ioni interferenți cu EDTA.

Alți cercetători [118] folosesc *acetilacetona* pentru determinarea spectrofotometrică a beriliului din ape. Fierul se elimină, la început, prin precipitare cu $NH_4OH$, la *p*H = 8. Se adaugă *EDTA*, NaCl și acetilacetonă. Acetilacetonatul de beriliu se extrage cu $CHCl_3$ și absorbanța se măsoară la 295 nm.

Cantități mici de beriliu (0,03—3 μg/l) se determină *fluorometric* cu reactivul *Morin* după coprecipitare cu $Al(OH)_3$ [119] sau cu $Fe(OH)_3$ [120].

Beriliul se determină în ape și printr-o tehnică *fosforescentă* [121]. În acest scop, beriliul se complexează cu *dibenzoilmetan* în soluție apoasă, la *p*H 5—6 și la temperatura de 70°C. După răcire, compusul se extrage în $CCl_4$. Extractul se imersează în azot lichid pentru că la temperatură scăzută fosforescența atinge maximum de intensitate. Prin iradiere cu lumina ultravioletă a unei lămpi de mercur se măsoară fosforescența la 484 și 516 nm.

*Activare cu neutroni.* Be-7 din apele menajere se poate determina și prin spectrometrie γ [122].

## BIBLIOGRAFIE


1. Corless, J. T. : J. Chem. Educ., 42, 421—3 (1965).
2. Gelo, J. : Przegl. Papier., 25, 109—11 (1969) ; C. C., 71, 33279 s (1969).
3. Fadrus, H. ; Maly, J. : Vodni Hospodarstvi, 16, 339 (1966) ; C.A., 66, 22061 k (1967).
4. Bauman, A. : Arhiv. Hig. Rada Toksikol., 18, 155—8 (1967) ; C.A., 69, 8012 a (1968).
5. Bozhevolnov, E. A. ; Kreingold, S. U. : Zh. Analit. Khim., 17, 560—4 (1962) ; C.A., 58, 2834 c (1963).
6. Bozhevolnov, E. A. ; Kreingold, S. U. : Metody Analiza Khim. Reaktivov i Preparatov, Gos. Kom. Sov. Min. SSSR po Khim., 4, 85—8 (1962) ; C.A., 61, 3675 a (1964).
7. Sedlacek, B. ; Dusek, P. : Chem. Listy, 60, 907—10 (1966) (Czech) ; C.A., 65, 10330 h (1966).
8. Kanie, T. : Nagoya.-Shi Kogyo Kenkyusho Kenkyu Hokoku, 1968, 29—32 ; C.A., 69, 80060 g (1968).
9. Fleet, B. ; Soe-Win ; West, T. S. : Talanta, 15, 333—7 (1968).
10. Jagner, D. : Anal. Chim. Acta, 68, 83 (1973).
11. Tsunogai, S. ; Nishimura, M. ; Nakaya, S. : Talanta, 15, 385—90 (1968).
12. Ghanchev, N. ; Vasileva-Aleksandrova, P. ; Aleksandrov, A. : Nauch. Tr. Vissh. Pedagog. Inst. Plovdiva, Mat., Fiz., Khim., Biol., 4, 107—11 (1966) ; C.A., 67, 25315 c (1967).
13. Paskovskaya, G. B. : Izv. Akad. Nauk. Turkm. SSR, Ser. Fiz.-Nekh., Khim. Geol. Nauk., 1968, 33—5 ; C.A., 70, 40566 r (1969).
14. Vorlicek, J. ; Fara, M. ; Vydra, F. : Microchem. J., 12, 409—14 (1967).
15. Rehwoldt, R. E. ; Treinen, M. : Chemist-Analyst, 56, 102 (1967).
16. Gorbenko, F. P. ; Krasuskaya, T. A. ; Kuchkina, E. D. : Gidrokhim. Materialy, 40, 188—93 (1965) ; C.A., 64, 19192 c (1966).
17. Sarno, V. : Trib. CEBEDEAU (Cent. Belge. Etude Doc. Eaux), 24, 299 (1971) ; C.A., 75, 154825 q (1971).
18. Johri, K. N. ; Handa, A. C. ; Mehra, H. C. : Anal. Chim. Acta, 57, 217 (1971).
19. Lukin, A. M. ; Smirnova, K. A. ; Zavarikhina, G. B. : Zh. Analit. Khim., 18, 444—9 (1963) ; C.A., 59, 3301 e (1963).
20. Rehwoldt, R. E. ; Chasen, B. L. ; Li, J. B. ; Anal. Chem., 38, 1018—19 (1966).
21. Morgen, E. A. ; Vlasov, N. A. ; Filippova, E. A. : Gidrokhim. Mater., 56, 56 (1971) ; C.A., 75, 121235 n (1971).
22. Ashizawa, T. ; Yanagi, T. : Bunseki Kagaku, 22, 752 (1973) ; C.A., 79, 107972 b (1973).
23. Rowe, J. J. : Geochim. Cosmochim. Acta 27, 915—23 (1963).
24. Ruf. F. : Kompt. Rend. Semaine Geol., Comite Matl. Malgache Geol., 1964, pp. 105—8 (Fr.) ; C.A., 64, 7364 f (1966).
25. Pavlik, M. : Vodni Hospodarstvi, 16, 189—90 (1966) (Czech.) ; C.A., 65, 8562 d (1966).
26. Blake, W. E. ; Bryant, M. W. R. ; Waters, A. : Analyst, 94, 49—53 (1969).
27. Pulido, C. ; Moreira de Almeida, M. C. ; Gouveia de Almeida, A. A. : Rev. Port. Quim., 9, 79—84 (1967) ; C.A., 69, 61435 s (1968).
28. Bentley, E. M. ; Lee, G. F. : Environ. Sci. Technol., 1, 721—4 (1967).
29. Moody, G. J. ; Oke, R. B. ; Thomas, J. D. R. : Analyst, (London), 95, 910 (1970).
30. Palyi, G. : Magy. Kem. Foly., 73, 320—2 (1967) ; C. A., 67, 93854 c (1967).

31. Vorlicek, J.; Fara, M.; Vydra, R.: Z. Anal. Chem., 241, 314—18 (1968); C.A., 70, 14293 e (1969).
32. Bosch Serrat, F.; Arroyo Lopez, G.; Suazo Galleg, E.: An. Quim., 68, 155 (1972); C.A., 77, 42752 s (1972).
33. Rai, R. M.; Pande, P. C.; Tripathi, B. N.: Indian J. Chem., 4, 144—5 (1966) (Engl.); C.A., 65, 2996 b (1966).
34. Elbeih, I. I. M.; Abou-Elnaga, M. A.: Chemist-Analyst, 56, 18, 22 (1967).
35. Kanamori, N.; Kitano, Y.: J. Earth Sci. Nagoya Univ., 14, 1—9 (1966); C.A., 68, 72109 u (1968).
36. Serebryakova, G. V.; Bozhevolnov, E. A.; Godlina, G. S.: Metody Analiza Khim. Reaktivov i Preparatov, Gos. Kom. Sov. Min. SSSR po Khim., 4, 92—5 (1962); C.A., 61, 3681 a (1964).
37. Dagnall, R. M.; Smith, R.; West, T. S.: Analyst, 92, 20—6 (1967).
38. Olsen, R.; Diehl, H.: Anal. Chem., 35, 1142—4 (1963).
39. Diehl, H.; Olsen, R.; Spielholtz, G. I.; Iensen, R.: Anal. Chem., 35, 1144—54 (1963).
40. Kelley, P. W.; Fuller, F. D.: Technicon Symp., 2nd, N. Y. London, 1965, 266—9 (Pub. 1966).
41. Eek Vancells, L.; Casassas, E.: Inform. Quim. Anal., 24, 1—14 (1970); C.A., 73, 21068 a (1970).
42. Cheng, K. L.; Cheng, K.: Mikrochim. Acta, 1974, p. 385.
43. Fresenius, W.; Schneider, W.: Z. Anal. Chem., 223, 181—2 (1966); C.A., 66, 49154 e (1967).
44. Zinov'ev, A. I.: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Pishch. Technol., 1968, 175—6; C.A., 68, 98529 f (1968).
45. Melamed, S.: Uch. Zap. Mordovsk. Gos. Univ., 1962, 52—6; C.A., 60, 10385 e (1964).
46. Katz, H.; Navone, R.; J. Am. Water Works Assoc., 56, 121—3 (1964).
47. Ianuskiewicz, T.: Gospodar. Wodna, 1960, 513—16; C.A., 57, 14895 b (1962).
48. Marti, F. B.; Herrero, C. A.: Inform. Quim. Anal. (Madrid), 19, 105—13 (1965) (Span.); C.A., 64, 10920 g (1966).
49. Rial, I. R. B.; Molins, L. R.: Bol. Inst. Espan. Oceanog., 111 (1962); C.A., 58, 6572 d (1963).
50. Hemmeler, A.; Bernardini, P.: Studi Urbinati, Fac. Farm., 35, 70—8 (1961); C.A., 59, 3647 c (1963).
51. Sarudi, I. Jr.: Elelmiszervizsgalti Kozlem., 12, 375—8 (1966); 66, 98378 q (1967).
52. Toei, K.; Kobatake, T.: Talanta, 14, 1354—6 (1967).
53. Yotsuyanagi, T.; Yamaguchi, T.; Goto, K.; Nagayama, M.: Bunseki Kagaku, 16, 1056—61 (1967); C.A., 68, 33013 p (1968).
54. Ito, A.; Ueno, K.: Bunseki Kagaku, 19, 393—7 (1970); C.A., 73, 10365 u (1970).
55. Nagasaki, C.; Toei, K.: Bunseki Kagaku, 21, 87 (1972); C.A., 76, 107582 n (1972).
56. Lavrova, L. A.; Nemtseva, L. I.; Semenov, A. D.: Uch. Zap., Kalinin Gos. Pedagog. Inst., 76, 59 (1970); C.A., 74 45491 e (1971).
57. Szabo, B. J.: Bull. Mar. Sci., 17, 544—50 (1967).
58. Dukhota, V. A.; Fedoseev, P. N.: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tekhnol. Legk. Prom., 1967, 63—6; C.A., 67, 111285 z (1967).
59. Handa, B. K.: Indian J. Chem., 3, 409—10 (1965) (Engl.); C.A. 64, 1813 g (1966).
60. Kotkowski, S.; Wierzcheljska, L.: Roczniki Panstwowego Zagladu Hig., 16, 27—32 (1965) (Polish.); C.A., 62, 15902 g (1965).
61. Lacy, J.: Talanta, 10, 1031—40 (1963).

62. Demmitt, T. F. ; Burt, M. C. : U. S. At. Energy Comm., HW-77538 (1963).
63. Fritz, J. S. ; Suckafoose, J. P. ; Schmitt, M. A. ; Anal. Chem., 41, 1954—8 (1969).
64. Wuenscher, H. J. ; Hoffmann, H. : Chem. Tech. (Berlin), 15, 492 (1963) ; C.A., 59, 15028 e (1963).
65. Fritz, J. S. ; Garralda, B. B. : Anal. Chem., 36, 737—41 (1964).
66. Mascini, M. : Anal. Chim. Acta, 56, 316 (1971).
67. Blaedel, W. J. ; Laessig, R. H. : Anal. Chem., 38, 186—8 (1966).
68. Whitfield, M. ; Leyendekkers, J. V. : Anal. Chim. Acta, 45, 383—98 (1969).
69. Whitfield, M. ; Leyendekkers, J. V. ; Kerr, J. D. : ibid., pp. 399—410.
70. Levchenko, V. M. ; Minkin, M. B. ; Dukhnina, T.P. ; Mikhalenko, B. S. : Gidrokhim. Mater., 52, 146—51 (1969) ; C.A., 73, 18397 b (1970).
71. Vant Riet, B. ; Wynn, J. E. : Anal. Chem. 41, 158—62 (1969).
72. Thompson, M. E. : Science, 153, 866—7 (1966).
73. Thompson, M. E. ; Ross, J. W. Jr. : ibid. 154, 1643—4 (1966).
74. Ceauşescu, D. ; Pîrvu, F. ; Pîrvu, I. : Proc. Conf. Appl. Phys.-Chem. Methods Chem. Anal. Budapest, 1, 314—23 (1966) ; C.A., 68, 119087 c (1968).
75. Roueche, A. ; Monnier, D. : Anal. Chim. Acta 31, 426—33 (1964) (Fr.).
76. Shtern, O. M. ; Nikolskaya, N. A. : Energetick, 1970, 8 ; C.A., 73, 1836 a (1970).
77. Impedovo, S. ; Traini, A. ; Papoff, P. : Talanta, 18, 97 (1971).
78. Fleet, B. ; Soe-Win, West, T. : Analyst, 94, 269—74 (1969).
79. Gutman, V. : At. Energy Comm. AD., 433694, Avail. CFSTI, 36, pp. (1964) ; C.A., 64, 5733 c (1966).
80. Strafelda, F. ; Stastny, M. : Chem. Listy, 61, 80—7 (1967) ; C.A., 66, 68781 y (1967).
81. Miyanaga, T. : Fukushima-Ken Eisei Kenkyusho Kenkyu Hokoku, 1966, 123—6 ; C.A., 69, 12843 q (1968).
82. Nakgawa, R. ; Nabu, Y. ; Ohyagi, Y. : Nippon Kagaku Kaishi, 1972, p. 60 ; C.A., 76, 89860 v (1972).
83. Takanaka, I. et al. : Yosui to Haisui, 6, 389—92 (1964) (Jap.) ; CA., 63, 14337 h (1965).
84. Bhavnagary, H. M. ; Krishnaswamy, N. : Indian J. Technol., 5, 170 (1967) ; C.A., 67, 57170 t (1967).
85. Szmytowna, M. ; Latour, J. : Poznan. Towarz. Przyjaciol Nauk., Wydzial Lekar., Prace Komisji Farm., 1, 31—8 (1962) ; C.A., 58, 8774 b (1963).
86. Uesugi, K. ; Tabushi, M. ; Murakami, T. ; Shigematsu, T. : Bunseki Kagaku, 13, 440—4 (1964) ; C.A., 61, 6777 h (1964).
87. Aleksandrov, G. P. ; Shermetev S. Kh. ; Zakharenko, E. I. : Geol. i Geokhim. Neft. i Gaz. Mestorozhd., Akad. Nauk. Ukr. SSR, Resp. Mezhvedomstv. Sb., 3, 104—4 (1965) ; C.A., 64, 19194 e (1966).
88. Osmolovskaia, E. P. : Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk. SSSR, 75, 141—6 (1964) ; C.A., 63, 9659 b (1965).
89. Myasnikov, A. I. ; Shumaev, V. D. : Materialy 6-oi Shestoi Itog. Nauchn.-Prakt. Konf. Kazakhsk. Inst. Epidemiol. Mikrobiol. i Gigieny, Alma-Ata, Sb., 1964, pp. 143—4 ; C.A., 64, 6303 g (1966).
90. Svishchev, G. M. ; Nikolaev, Yu. M. ; Novikova, N. Ya. ; Golutvina, M. M. : Gigiena i Sanit., 29, 65—71 (1964) ; C.A., 61, 4060 h (1964).
91. Ionsson, G. : Aktiebolaget Atomenergi, Stockholm AE, 163, 12 pp. (1964) ; C.A., 62, 5888 f (1965).
92. Elfers, L. A. ; Hallbach, P. F. ; Velten, R. J. : Anal. Chem., 36, 540—3 (1964).
93. Dojlido, J. ; Jedlewska, A. : Gaz, Woda Tech. Sanit., 38, 54—6 (1964) (Polish.) ; C.A., 62, 3800 f (1965).

94. Helepo, B. A.; Romanov, V. I.: Tr. Morvsk. Gidrofiz. Inst., Akad. Nauk. Ukr. SSR., 36, 26—30 (1966); C.A., 65 16677 d (1966).
95. Berman, E. L.: Spektroskopiya, Metody i Primenenie, Akad. Nauk. SSSR, Sibirsk. Otd., 1964, p. 67; C.A., 61, 14359 c (1964).
96. Mints, I. M.; Bylinkina, A. A.: Materialy Konf. po Itogam. Nauchn. Issled. za 1964 god, Inst. Obshch. i Kommun. Gigieny, Akad. Med. Nauk. SSSR, Sb., Moskow, 1965, pp. 41—2; C.A., 65, 5216 c (1966).
97. Sednev, M. P.; Starobinets, G. L.; Akulovich, A. M.: Zh. Analit. Khim., 21, 23—7 (1966); C.A., 64, 15574 d (1966).
98. Ichikuni, M.: Ann. Inst. Hydrol. Climatol., 30, 79—101 (1961); C.A., 61, 9292 h (1964).
99. Stone, R. G.: Analyst, 88, 56—8 (1963).
100. Visapaa, A.: Teknillisen Kemian Aikakauslehti, 20, 146—51 (1963); C.A., 59, 8121 c (1963).
101. Gloyna, E. F.; Bhagat, S. K.; Felsing, W. A., Jr.: J. Water Pollution Control Federation, 35, 893—902 (1963).
102. Rao, S. R.; Khan, A. A.; Kamath, P. R.: Proc. Nucl. Radiation Chem. Symp., Bombay, 1964, 199—204; C.A., 65, 8564 a (1966).
103. Boni, A. L.: Anal. Chem., 35, 744—7 (1963).
104. Morgan, G. B.; Galbraith, E. H.; Gilereas, F. W.: Water Works Eng., 116, 33, 53 (1963).
105. Bakacs-Polgar, E.; Kurcz-Csiky, I.: Z. Analit. Khim., 18, 1206—10 (1963); C.A., 06, 2311 d (1964).
106. Souliotis, A. G.; Belkas, E. P.; Grimanis, A. P.: Analyst, 92, 300—4 (1967).
107. Osmond, R. G.; Healy, C.; Marshall, G. F.: Analyst, 86, 616—18 (1961).
108. Herszberg, B.; Dutailly, M. T.; Burg, C.: Min. Sante Publ. Rappt. SCPRI, 81 (1962); C.A., 59, 12508 a (1963).
109. Konopac, J.: Collection Czech. Chem. Commun., 30, 2558—68 (1965); C.A., 63, 9056 e (1965).
110. Carr, R. A.: Limnol. Oceanogr., 15, 318—20 (1970).
111. Miyanaga, T.: Onsen Kogakkai-shi, 7, 1 (1969); C.A., 75, 132846 p (1971).
112. Boenig, G.: Omagiu Raluca Ripan, 1966, 157—61; C.A., 68, 18410 x (1968).
113. Sixta, V.; Miksovsky, M.; Sulcek, Z.: Collect. Czech. Chem. Commun., 38, 3418 (1973); C.A., 80, 112434 c (1974).
114. Szabo, B. J.; Joensuu, O.: Environ. Sci. Technol., 1, 499—502 (1967).
115. Eristavi, E. I.; Brouchek, F. I.; Eristavi, V. D.: Tr. Gruz. Politekh. Inst., 3, 41—5 (1966); C.A., 68, 6057 z (1968).
116. Eristavi, E. I.; Brouchek, F. I.; Eristavi, V. D.: Bul. Inst. Politeh. Iași, 13, 201—6 (1967); C.A., 69, 38665 h (1968).
117. Dunaeva, Yu. N.: Gigiena i Sanit., 28, 58—61 (1963); C.A., 60, 6622 f (1964).
118. Shigematsu, T.; Tabushi, M.; Isojima, F.: Bunseki Kagaku, 11, 752—6 (1962); C.A., 57, 9594 i (1962).
119. Miller, A. D.; Komarova, Z. V.: Gidrokhim. Materialy, 36, 165—8 (1964); C.A., 63, 5371 e (1965).
120. Mulikovskaya, E. P.; Sharykhina, I. N.: Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzemn. Vod., 1967, 65—71; C.A., 69, 5112 x (1968).
121. Bozhevolnov, E. A.; Solovev, E. A.: Prikl. Spektrosk., Mater. Soveshch. 16 th, 1965, 2, 166—8 (1969); C.A. 72, 35538 v (1970).
122. Baumgartel, K.; Kolb, W.: J. Geophys. Res., 68, 3833—4 (1963); C.A., 59, 7238 c (1963).

## 3 12. DETERMINAREA FIERULUI, ALUMINIULUI, MANGANULUI ȘI CROMULUI

În apele de suprafață, din cauza contactului cu aerul, fierul se află în stare trivalentă. Dar știind că hidroxidul feric este insolubil la $pH > 2{,}2$ înseamnă că majoritatea fierului se depune și că în apă rămîn cantități mici de fier. Dimpotrivă, în apele subterane, din cauza existenței mediului reducător, fierul se află în stare bivalentă si cum hidroxidul feros este insolubil la $pH > 5{,}8$ înseamnă că aceste ape pot conține cantități apreciabile de fier solubil. În egală măsură, apele slab acide pot conține fier coloidal, stabil în această stare pînă la $pH = 5$.

Dacă în apele subterane, fierul se află în special sub formă de carbonat acid feros, $Fe(HCO_3)_2$, provenit din dizolvarea rocilor, în apele de suprafață formele de existență ale fierului sînt foarte variate : compuși anorganici, complecși organo-ferici și chiar particule fine de rugină, provenite din corodarea conductelor, instalațiilor etc.

O apă care conține particule de rugină nu poate fi folosită industrial din cauza proprietăților catalitice, deranjante pentru anumite procese.

Apele feruginoase au gust astringent și deci nu sînt potabile chiar dacă fierul în anumite limite nu este toxic, în plus aceste ape sînt propice dezvoltării siderobacteriilor.

Se consideră că o apă potabilă nu trebuie să conțină cantități de fier mai mari de 0,2 p.p.m.

Aluminiul se găsește în toate rocile și argilele ca alumino-silicați și deci este normal ca metalul să fie prezent în majoritatea apelor. În plus, aluminiul poate proveni în ape în urma tratamentelor de purificare prin floculare.

Deși metalul nu trebuie să depășească anumite limite în apa potabilă, totuși nu s-a semnalat nici un caz de intoxicare datorit aluminiului.

Manganul, datorită proprietăților sale, nu se poate găsi decît în ape acide și de obicei asociat cu fierul. În cantități mici, manganul este un element necesar nutriției și în special ca activator al anumitor enzime. În cantități mari însă, provenit în ape ca urmare a poluării, manganul este toxic prin afectarea sistemului nervos central. Se consideră că în apa potabilă conținutul de mangan nu trebuie să depășească 0,1 p.p.m.

Cromul poate exista în apele naturale numai datorită poluării cu reziduuri din tăbăcării sau din atelierele de cromare electrolitică. Dacă sărurile cromului trivalent sînt puțin toxice, cromații și bicromații sînt foarte toxici. În apa potabilă, concentrațiile de crom hexavalent trebuie să fie sub limita de decelare.

### 3.12.1. FIERUL

Avînd în vedere faptul că fierul se poate afla în ape sub formă dizolvată, coloidal sau ca suspensii fine de oxid, la recoltarea probelor sînt necesare unele precauțiuni pentru ca probele să fie cît mai reprezenta-

tive [1]. Se recomandă să se recolteze minimum 10 litri probă de apă, iar oxidul de fier din suspensii, separat prin filtrare, este necesar să fie dizolvat în HCl fierbinte.

### 3.12.1.1. METODE VOLUMETRICE

*Titrare vizuală.* Un volum de 100 ml proba de apă se aduce la *p*H 2,5. Se adaugă 1 ml soluție de indicator (ac. sulfosalicilic în apă), se încălzește la 50°C și se titrează cu EDTA pînă la decolorarea soluției [2]. Fierul trebuie oxidat în prealabil. Metoda permite determinarea metalului între 1—100 p.p.m. Interferă 5 p.p.m. de zinc și 0,2 p.p.m. de cupru.

*Titrare potențiometrică.* Se utilizează doi electrozi de platină sau de porțelan platinizat [3]. La două probe identice se adaugă acid sulfuric și iod. Una din probe se titrează direct cu sulfit de sodiu, iar cealaltă după adăugare de complexon III. Conținutul de fier din probă se determină prin diferența dintre cele două titrări.

### 3.12.1.2. METODE COLORIMETRICE ȘI SPECTROFOTOMETRICE

Sînt utilizate cel mai frecvent. Reactivi mai importanți : α — α′-dipiridil ; 2, 4, 6-tripiridil-s-triazină ; o-fenantrolina și tiocianatul de amoniu α —α′-*dipiridil*. Într-un vas conic se ia un volum de apă de analizat astfel încît cantitatea de fier prezentă să fie cuprinsă între 0,01 și 40 mg (proba de apă trebuie să fie perfect limpede, filtrată eventual în absență de aer). Se adaugă 1 ml de HCl 10% (1 parte HCl concentrat+10 părți de apă distilată, fiartă și răcită). Proba se fierbe 5 minute, se răcește și se completează volumul la 75 ml cu apă distilată, dacă este cazul. Se aduce *p*H-ul soluției la valoarea 5 cu amoniac, verificînd cu hîrtie indicatoare. Se transferă soluția într-un balon cotat și se tratează cu 5 ml clorhidrat de hidroxilamină 10% (în apă distolată fiartă) și cu 5 ml soluție de nitrat de aluminiu (22 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$+78 ml de apă distilată fiartă). Apoi se adaugă 2 ml soluție de α — α′-dipiridil (0,5 g de dipiridil în 100 ml HCl (1 : 10) și 5 ml soluție tampon (100 g acetat de amoniu+40 ml ac. acetic+apă distilată fiartă, pînă la 1 litru). Se completează volumul la 100 ml cu apă distilată fiartă.

După agitare, se compară intensitatea colorației roșii obținute cu aceea a unei serii de soluții etalon sau mai bine se măsoară absorbanța la 510 nm și se raportează la o curbă de etalonare stabilită în prealabil cu diferite diluții ale unei soluții titrate de azotat feric (50 μg Fe/ml), tratate după rețeta de mai sus.

Se poate efectua dozarea și numai pentru fierul bivalent, alături de fierul trivalent, dacă nu se efectuează reducerea cu clorhidrat de hidroxilamină, însă o astfel de determinare este mai dificilă pentru că soluția trebuiește în permanență ferită de contactul cu aerul.

Dacă în proba de apă nu se află fosfați, atunci nu este necesară introducerea nitratului de aluminiu.

Metoda este deranjată de ionul sulfidic (trebuie eliminat în prealabil prin fierbere cu HCl) și de substanțe organice ca acizi humici, care complexează fierul și în acest caz materia organică trebuie descompusă cu toate că fierul se va oxida total.

Descompunerea materiei organice se face prin digerarea probei cu acid percloric [4].

În afară de clorhidrat de hidroxilamină reducerea fierului se poate efectua şi cu acid ascorbic, la *p*H 2—3 [5] sau cu sulfit de sodiu [6].

*α-piridildioximă.* Reactivul formează cu fierul, la *p*H = 7,4—7,8 un complex roşu purpuriu stabil care absoarbe maximum la 595 nm. Interferenţă produc metalele : Ca, Cu, Co, Th şi Zr. Curba de calibrare este lineară în domeniul 0—4 p.p.m. [7].

*4-(2-piridilazo)rezorcinol.* În prezenţa acidului nitrilotriacetic reactivul formează cu fierul trivalent un complex roşu, solubil în apă. Reacţia permite determinarea fotometrică a fierului din ape în cantităţi de p.p.b. [8].

*Fenil 2-piridilcetoximă.* Ionul Fe(II) din ape subterane se complexează cu reactivul şi se extrage în cloroform. Absorbanţa se măsoară la 570 nm. Detecţia limită este de 0,01 mg Fe/l [9].

*Piridina* are un efect sinergetic asupra extracţiei ionului Fe(II) cu tenoiltrifluoroacetona *(TTA)* [10]. Reacţia constituie o metodă spectrofotometrică rapidă, reproductibilă şi selectivă pentru determinarea a 7—100 μg Fe în apă. *p*H-ul optim de analiză are valori largi, absorbanţa se măsoară la 580 nm şi sensibilitatea este de 0,012 μg Fe/ml.

*2, 4, 6-tri(2-piridil)-1, 3, 5-triazina.* Reactivul foloseşte la determinarea fierului total sau a fierului bivalent în prezenţa fierului trivalent [11]. Interferă ionii Hg(I, II) şi $MoO_4^{2-}$. Se pot determina 0—2,4 mg Fe/l. Fierul(III) se reduce cu clorhidrat de hidroxilamină şi se determină cu acelaşi reactiv [12].

Metoda a fost automatizată în vederea determinării continue a fierului în apa din cazane industriale [13].

*3-(2-piridil)-5, 6-difenil-1, 2, 4-triazina (PDT).* Reactivul se utilizează pentru determinarea spectrofotometrică simultană a ionilor Fe(II) şi Cu(I) în apă [14]. Complecşii se extrag în alcool isoamilic şi se măsoară absorbanţa extractului la 488 nm. Apoi extractul se tratează cu NaCN pentru a masca cuprul şi se măsoară absorbanţa la 555 nm şi 488 nm. Absorbanţa la 488 nm este proporţională cu concentraţia cuprului, iar absorbanţa la 555 nm este proporţională cu concentraţia fierului. Astfel se pot determina 1 p.p.b. de fier şi 4 p.p.b. de cupru.

*o-fenantrolina.* În principiu, 50 ml probă de apă se fierb 5 minute cu 2 ml HCl concentrat (pentru a dizolva fierul coloidal şi în suspensii). După răcire, proba se transferă într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 1 ml soluţie 10% de clorhidrat de hidroxilamină, 10 ml soluţie de reactiv (0,12 g o-fenantrolină se dizolvă în 100 ml apă distilată, prin agitare şi încălzire la 80—90°C, soluţia se păstrează la întuneric şi la rece) şi se aduce la semn cu apă distilată fiartă şi răcită. Intensitatea culorii se măsoară la 510 nm faţă de o probă martor şi se raportează la graficul de etalonare, trasat între 0,01—1 mg Fe/l.

Reactivul se poate folosi pentru determinarea fierului *reactiv*, *nereactiv* şi *total* din apele de alimentare a cazanelor [15—17].

Fadrus şi Maly [18] lucrînd cu acelaşi reactiv, tamponează soluţia cu acetat de sodiu. Însă într-o altă notă [19] se constată că tamponarea are ca rezultat sensibilizarea metodei adică intensitatea coloraţiei complexului creşte cu timpul.

La determinarea fierului din precipitațiile atmosferice, complexul cu o-fenantrolină se extrage în nitrobenzen și în felul acesta pot fi detectate 2 μg Fe/l [20]. La fel se determină fierul din apă distilată [21].

Complexul Fe(II) — o-fenantrolină este pus în situația să reacționeze cu dioctilsulfosuccinat de sodiu și apoi se extrage în cloroform [22]. Absorbanța extractului se măsoară la 515 nm, iar legea Beer se verifică pînă la 24 p.p.b. de fier.

Dacă complexul Fe(II) — o-fenantrolină se extrage în alcool isoamilic stabilitatea acestuia depășește 20 de ore [23]. Concentrațiile de fier sub 1 p.p.b. se determină cu o eroare de ±0,4 p.p.b.

Ca extractant pentru complexul fierului cu o-fenantrolina poate fi folosit și fosfatul de bis(2-etilhexil) [24]. Interferă : Cu, V(III), Ga, Y și pămînturile rare.

Derivatul *4, 7-difenil-1, 10-fenantrolină* este preferabil la determinarea fierului pentru că nu interferează un număr mai mare de elemente [25].

*Acidul tio-glicolic.* Concentrații de fier, situate între 0,001 și 0,1 p.p.m. în apele industriale se pot determina spectrofotometric cu acid tioglicolic [26]. Proba se încălzește 30 minute la 90°C, după adăugarea a 2 ml acid tioglicolic 80% și a 4 ml $NH_4OH$. Apoi se răcește, se potrivește *p*H-ul la valoarea 8—9 cu amoniac și se măsoară absorbanța complexului roșu.

Metoda s-a folosit și pentru determinarea fierului din apa potabilă [27].

Acidul tioglicolic se folosește și ca auxiliar în analiza fierului cu o-fenantrolină deoarece transformă fierul nereactiv în fier reactiv [28].

*Acetatul de etil bis-[(1-sodiu-1 H-tetrazol-5-il)azo].* Reactivul se utilizează pentru determinarea fierului total din apă [29]. Valoarea *p*H-ului de reacție este 2—3. Absorbanța complexului cu fier se măsoară la 520 nm, iar legea Beer se verifică între 0—2,4 μg Fe/ml. O serie de metale ca Al, Ca, Mg, Cd, Pb, Mn, și Zn nu interferează. În schimb, interferează Cu (dar se maschiază cu complexon III), Co și Ni. Complexul este atît de stabil încît la determinarea aluminiului cu oxină fierul se poate masca cu reactivul amintit.

*Albastru Variamin.* Se folosește pentru determinarea spectrofotometrică a fierului din apele colorate și tulburi [30]. Fierul se extrage cu acetat de amoniu și benzoat de amoniu. Apoi se efectuează o reextracție în fază apoasă prin acidulare cu acid clorhidric. Soluția se tamponează, se adaugă clorhidrat de Albastru Variamin și se măsoară absorbanța la 580 nm.

*Rodamina B și 2-Nitrozo-4-clorofenolul.* Fierul(II) formează cu amestecul de reactivi un complex ternar care se extrage în benzen și care se măsoară la 558 nm [31].

*Tiocianatul de amoniu.* După oxidare cu apă oxigenată, fierul(III) reacționează cu $NH_4SCN$ și complexul rezultat se extrage în acetat de etil. Un volum de 50 ml probă de apă se tratează într-o eprubetă colorimetrică cu 1 ml soluție de acid clorhidric 25% și cu 0,5 ml apă oxigenată (obținută proaspăt prin diluarea perhidrolului). După omogenizare, se adaugă 2 ml $NH_4SCN$ 40% și 10 ml acetat de etil. Eprubeta se astupă, se agită și se lasă în repaus 30 minute. Intensitatea colorației extractului se compară cu o serie de etaloane, tratate la fel și care conțin gradat între 0,05 și 0,3 mg Fe/l.

Metoda conduce la rezultate bune cînd se analizează fierul din ape minerale [32] şi se poate utiliza şi pentru determinări automate [33].

Determinarea fotometrică a fierului din ape se mai efectuează şi cu oxină [34], fericianură de potasiu [35] şi complexon [36].

*Determinări catalitice.* Fierul (III) catalizează reacţia de decolorare a *stilbexonului* (reactiv luminiscent) de către apa oxigenată [37]. Absorbanţa se studiază între 420 şi 480 nm. Pe acelaşi principiu se bazează şi metodele care utilizează *violetul de pirocatehină* (reacţia decurge la *p*H 2—3, iar absorbanţa se măsoară la 413 nm) [38] şi *luminolul* [39].

De asemenea, fierul (III) se determină spectrofotometric pe baza efectului catalitic asupra reacţiilor de oxidare a *o-toluidinei* [40] şi a *p-fenetidinei* [41] de către iodatul de potasiu.

#### 3.12.1.3. ALTE METODE DE DETERMINARE

*Spectrofotometrie de absorbţie atomică.* Fierul se complexează cu 8-hidroxichinolină şi se extrage, din soluţie tamponată la *p*H 7, cu metilizobutilcetonă. Extractul se aspiră în flacăra de aer-hidrogen. Se pot determina 0,4—200 p.p.b. de fier din apă [42]. Rezultatele sînt comparabile cu cele obţinute prin metoda spectrofotometrică obişnuită, care utilizează 1,10-fenantrolina [43].

*Fluorescenţă de raze X.* Fără vreun pretratament chimic, la probele de apă se adaugă o sare de crom ca standard intern. Soluţiile se spotează direct pe discul cu hîrtie cromatografică şi se analizează. Cele mai bune rezultate se obţin în domeniul de concentraţii 5—400 p.p.m. [44].

*Coulometrie.* Proba de apă se trece printr-un tub reducător Jones şi Fe(II) rezultat se determină coulometric cu brom produs electrolitic [45].

#### 3.12.1.4. METODE DE SEPARARE

*Cromatografie.* La *p*H 1,5—2,0 celuloza activă fosforilată adsoarbe ionul Fe(III) din apele naturale. Fierul se elueză cu soluţie de acid oxalic şi coloana se regenerează cu acid sulfuric [46]. Metalele cupru, zinc şi mangan de asemenea se pot adsorbi, dar se elueză cu nitrat de amoniu.

*Schimbători de ioni.* Fierul din apele termale se complexează cu pirofosfat în mediu amoniacal şi apoi se separă cu ajutorul cationitului Dowex 50-X8. Eficienţa de separare este 100% [47].

### 3.12.2. ALUMINIUL

#### 3.12.2.1. METODE VOLUMETRICE

Din apele acide, aluminiul împreună cu fierul se determină prin titrare complexonometrică [48, 49]. Proba de apă se tratează cu dietilditiocarbamat de sodiu în tetraclorură de carbon şi după agitare, metalele grele se extrag în faza organică şi se elimină. O parte alicotă din faza apoasă se aduce la *p*H 1—1,5 se încălzeşte la 60—70°C şi fierul se titrează cu EDTA în prezenţa acidului sulfosalicilic ca indicator. Ionul Fe(II) se poate determina separat după oxidare cu persulfat de amoniu.

La o altă parte alicotă din faza apoasă se adaugă amoniac pentru a precipita $Al(OH)_3+Fe(OH)_3$. După filtrare și spălare, precipitatul de hidroxizi se dizolvă în HCl diluat și soluția se tamponează la $pH = 4$. Se adaugă un exces cunoscut dintr-o soluție de *EDTA* și se titrează cu clorură de zinc, în prezența ditizonei ca indicator. Conținutul în aluminiu se calculează prin diferența dintre volumul soluției de EDTA adăugat în soluție și cel găsit prin titrare cu $ZnCl_2$.

### 3.12.2.2. METODE SPECTROFOTOMETRICE ȘI FLUOROMETRICE

Sînt cel mai frecvent utilizate.

*Aluminona.* În mediu tamponat acetic, aluminona sau aurin tricarboxilatul de amoniu formează cu ionul Al(III) un complex colorat în roșu, care absoarbe maximum la 525 nm.

Într-un pahar conic de 250 ml se introduc 50 ml probă de apă. Se adaugă o picătură de p-nitrofenol (indicator) 1% și acid clorhidric 1 N pînă la dispariția colorației galbene. În caz că proba nu se colorează la adăugarea indicatorului atunci se tratează cu $NH_4OH$ 1 N pînă la apariția unei coloratii galbene. În acest fel proba se aduce la $pH = 4$. În continuare, se adaugă 2 ml soluție de acid tioglicolic 1% (pentru a elimina interferența fierului și ionului $PO_4^{3-}$) și 10 ml soluție tamponată la pH 4 de reactiv (133 g acetat de amoniu, 126 ml de HCl, 0,9 g de aluminonă și 10 g de gumă arabică ; se dizolvă fiecare în cîte 100 ml de apă distilată, se amestecă, în ordinea arătată, într-un balon cotat de 1 litru și după completare cu apă distilată pînă la semn se lasă în repaus 12 ore și se filtrează prin vată de sticlă). Proba se ține pe baia de apă la fierbere, timp de 15 minute, se răcește, se transferă într-un balon cotat de 100 ml și se completează cu apă distilată pînă la semn. După omogenizare, se examinează absorbanța la 525 nm față de o probă martor și se raportează la un grafic de etalonare.

Pentru trasarea graficului de etalonare, în vase conice de 250 ml se iau 0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 și 10 ml soluție cu concentrația de $5 \cdot 10^{-6}$ g Al/ml. Se completează cu apă distilată pînă la 50 ml și apoi se prelucrează ca mai sus. În abscisă se trec valorile : 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 și 1 mg Al/l.

*Observații.* Polifosfații și fluorurile deranjează în determinarea aluminiului. Astfel de interferențe se elimină după cum urmează :

— Polifosfații se descompun prin fierberea probei de apă cu acid sulfuric.

— Pentru eliminarea fluorurilor, proba de apă se evaporă la sec, se reia cu 5 ml de $H_2SO_4$ conc. și se evaporă lent, din nou pînă la sec. Se efectuează o topitură a reziduului cu 0,5 g $Na_2CO_3$, se reia cu HCl și se aduce la 50 ml cu apă distilată, după care se determină aluminiul.

Într-o lucrare mai recentă [50] se arată că la determinarea aluminiului cu aluminonă interferează și cromul trivalent. Autorii elimină interferența prin oxidarea cromului cu permanganat și trecerea soluției prin anionitul Dowex 1-X10, înainte de determinarea aluminiului.

*Eriocromcianina RC.* În soluție tamponată la $pH = 6$, reactivul formează cu aluminiul un complex roșu care absoarbe maximum la 535 nm. Metoda a fost folosită [51] pentru determinarea unor cantități mici de aluminiu (0,01 mg/l) din probe de apă. Interferența fierului se elimină

cu ajutorul acidului ascorbic, iar interferența fluorurilor și siliciului se elimină prin evaporarea probelor de apă cu acid sulfuric.

*Zr-Eriocromcianina R.* Reactivul se folosește pentru determinarea aluminiului din ape, în prezența fluorurilor [52]. Proba de apă se trece prin rășina anionică puternic bazică De aciditate FF, care reține fluorul și aluminiul se determină spectrofotometric în filtrat.

*Chrome Azurol S.* La proba de apă naturală se adaugă persulfat de amoniu și se fierbe pentru eliminarea substanțelor organice. După răcire se aduce *p*H-ul probei la valoarea 2—3 cu acid clorhidric 0,1 N, într-un balon cotat. Se adaugă clorhidrat de hidroxilamină 10%, reactiv 0,1% și acetat de sodiu 2 N. Se completează pînă la semn cu apă distilată. Se omogenizează prin agitare și după 15 minute se măsoară absorbanța la 547 nm. Interferența cuprului se elimină prin adăugarea tiosulfatului de sodiu. Metoda permite determinarea a 0,01 mg Al [53].

*Chromoxan Violet R.* La $pH = 6$, fierul și aluminiul formează complecși colorați cu reactivul. Deși complexul cu fier este violet iar cel cu aluminiu este roșu, absorbanța este aditivă. Reactivul a fost utilizat pentru determinarea ambelor metale din apele naturale [54]. Autorii au examinat absorbanța înainte și după adăugarea acidului ascorbic (pentru mascarea fierului).

*Hematoxilina.* Reactivul a fost utilizat pentru determinarea urmelor de aluminiu din apa de răcire a reactoarelor [55].

*8-chinolina.* Cantități mici de aluminiu (0—0,5 p.p.m.) în apele industriale au fost determinate spectrofotometric și fluorometric cu 8-chinolină [56]. Inițial, aluminiul se complexează cu fluorură de sodiu și soluția se trece printr-o rășină schimbătoare de ioni pentru a se elimina interferențele. La filtrat se adaugă reactiv și complexul cu aluminiu se extrage în cloroform și se examinează spectrofotometric sau fluorometric la 380 nm.

*Lumogallionul.* Se utilizează pentru determinarea fluorometrică a aluminiului din apele sărate [57]. La proba de apă, care conține între 0,003 și 2 μg Al, se adaugă lumogallion. Se aduce *p*H-ul la valoarea 5 și soluția se încălzește 20 de minute la 80°C. După răcire se examinează fluorescența. Fierul interferă și de aceea este necesară adiționarea standard.

Într-o altă lucrare [58] se arată că metoda cu lumogallion permite determinarea unor cantități foarte mici de aluminiu (0,05 μg/l). Nu deranjează pînă la 30 μg fluorură și 1 000 μg fosfat. Interferența fierului se elimină cu o-fenantrolină.

*Pontachrome Blue-Black-R.* Formează cu aluminiu un complex fluorescent care se măsoară la 605 nm [59]. Legea Beer se verifică pînă la 0,2 μg Al/ml și sensibilitatea este de 0,0001 μg Al/ml. În articol se prezintă detaliat condițiile de reacție.

Donaldson [60] utilizînd același reactiv, arată că determinarea aluminiului este deranjată de fluoruri și fosfați, în cantități mai mari de 8 p.p.m.

*Spectrofotometrie de absorbție atomică.* Spencer și Sachs [61] au obținut rezultate bune la analize, prin această metodă, a aluminiului din apele sărate. Autorii folosesc o flacără de acetilenă-protoxid de azot și ajung la concluzia că ionii Ca(II), Fe(II), Fe(III), Na(I) și $SO_4^{2-}$ nu afectează rezultatele nici ca efect individual și nici ca efect comun.

La determinarea aluminiului din apă, magneziul deranjează în mod deosebit.

Pentru eliminarea acestei interferențe se folosește chelatizarea cu oxină în soluție tamponată la $pH = 8$. În aceste condiții chelatul de Mg rămîne insolubil, iar chelatul de Al se extrage cu metilizobutilcetonă, se aspiră în flacără și se determină [62].

## 3.12.3. MANGANUL

Ca și fierul, manganul contribuie la tulburarea unor ape datorită oxidării Mn(II) la Mn(III) sub influența oxigenului din aer. În timp ce $Mn(OH)_2$ precipită numai la $pH$ mai mare de 8,3 hidroxidul manganic, MnO(OH) precipită la un $pH$ mai scăzut. Aceste fapte presupun unele precauțiuni la recoltarea, conservarea și analiza probelor de apă.

Metodele de analiză a manganului din ape se bazează pe următoarele principii : oxidarea manganului la ionul colorat $MnO_4^-$, acțiunea oxidantă a ionului Mn(III) și proprietățile ionului Mn(II) de a forma complecși colorați și de a cataliza unele reacții de oxidare.

### 3.12.3.1. DETECTAREA MANGANULUI DIN APE

Un test calitativ pentru detectarea manganului este relatat de Marker [63]. La proba de apă se adaugă iodură de potasiu și cîteva picături din reactivul *tetrametil-diamino-difenil metan*. În prezența manganului, după 30 de secunde se dezvoltă o colorație albastră. Fierul, clorurile și cloramina în concentrații moderate nu interferă. Sensibilitatea reacției este puternic influențată de $pH$.

Sau, proba de apă se filtrează printr-o membrană [64]. Membrana cu partea care conține reziduul se plasează peste un filtru obișnuit de hîrtie îmbibat cu soluție 0,1% de *verde leucomalachit* în HCl 0,1 N. Leucocolorantul este oxidat de către mangan, formînd o colorație verde-albastră.

### 3.12.3.2. DETERMINAREA MANGANULUI

#### 3.12.3.2.1. Metode spectrofotometrice

*Periodat de potasiu.* În mediu acid, periodatul de potasiu oxidează manganul la permanganat, a cărui absorbanță se examinează colorimetric sau spectrofotometric.

Curba de etalonare se stabilește astfel : Într-o serie de capsule de platină se evaporă pînă la uscare 10, 11 ... 15, 16 ml soluție de mangan care conține 0,1 g/l (se dizolvă 0,029 g $KMnO_4$ în 100 ml apă bidistilată caldă ; prin soluție se barbotează un curent de $SO_2$, obținut prin acțiunea acidului sulfuric asupra bisulfitului de sodiu ; soluția se fierbe pentru eliminarea excesului de $SO_2$, se transferă în balon cotat de 1 000 ml și se completează la semn cu apă bidistilată). Capsulele cu rezidiuu se țin într-un cuptor la 1 000°C, timp de 30 minute. Reziduul se reia cu 2 ml HCl pur, se evaporă pe baie de nisip și se calcinează la bec de gaz.

Se adaugă 3 ml $H_2SO_4$ 33% și 4 picături de $HNO_3$ pur, apoi se evaporă cu atenție pe baie de nisip și se calcinează moderat la un bec de gaz. Se adaugă 2 ml $H_3PO_4$ și 0,5 ml $H_2SO_4$ concentrat. Se omogenizează bine conținutul cu o mică baghetă și se adaugă puțină apă bidistilată. Se evaporă pe baie de nisip pentru a elimina apa și apoi pe o sită de azbest pînă la apariția de vapori albi. Astfel au fost eliminate clorurile. După răcire, se adaugă 2 ml de $H_2SO_4$ pur, se diluează cu apă pînă la aproximativ 15 ml și se filtrează într-un balon la 50 ml cu fundul rotund care conține cîteva fragmente de piatră ponce purificată. Se evaporă pînă rămîn aproximativ 10 ml soluție, se adaugă 0,3 g periodat de potasiu. Baloanele se astupă cu dopuri de sticlă așezate în așa fel încît să nu închidă complet gîtul baloanelor (mai bine ar fi dacă ar exista dopuri cu mici orificii). Se încălzesc la fierbere pînă la apariția unei colorații roze și apoi baloanele se introduc în apa care fierbe, timp de 30 minute. După răcire, conținutul baloanelor se transferă în eprubete de 10 ml gradate, se completează volumul la 10 ml cu apă bidistilată și se examinează absorbanța la 520 nm. Se trasează curba de etalonare.

Pentru analiză, într-o capsulă de platină se evaporă 1 000 ml probă de apă. Reziduul se ține 30 minute la 1 000°C, se reia cu 2 ml soluție de HCl concentrată, se evaporă pe baie de nisip și se calcinează la bec cu gaz. Apoi se umectează cu puțină apă, se fărîmițează cu o mică baghetă și se tratează cu 25 ml soluție fierbinte de $H_2SO_4$ 33%. După răcire, timp de aproximativ 12 ore, se filtrează precipitatul de calciu. Se spală de 5 ori cu cîte 5 ml soluție de $H_2SO_4$ 33% și filtratul se evaporă la sec. Se adaugă 3 ml soluție de $H_2SO_4$ 33% și 4 picături de $HNO_3$ pur. Apoi se procedează ca în cazul trasării curbei de etalonare, se examinează la 520 nm și se raportează la aceasta.

*$KIO_4$-dietilanilină.* Metoda se bazează pe oxidarea dietilanilinei de către periodatul de potasiu, *catalizată* de către mangan. Timpul necesar producerii reacției se măsoară automat [65] și este proporțional cu concentrația ionului Mn(II), între 1,5 și 15 p.p.b. În lucrare se arată interferența ionilor străini.

*$KIO_3$-fenildietilamină.* La *p*H 7 și temperatura de 18,6°C, manganul bivalent *catalizează* oxidarea fenildietilaminei de către iodatul de potasiu. Reacția a fost utilizată pentru determinarea manganului din apele naturale [66], în limitele de concentrație 0,0001—0,01 μg Mn/ml. Interferența fierului se elimină prin mascare cu tampon fosfat-citrat.

*Persulfat de amoniu.* Manganul este oxidat la permanganat de către persulfatul de amoniu, în prezența ionilor de argint care catalizează reacția.

Un volum de 100 ml probă de apă se tratează cu 1 ml $HNO_3$ conc. și se evaporă într-o capsulă de porțelan pînă la sec, pe o baie de apă. Reziduul se reia de trei sau patru ori cu cîte 3 ml $HNO_3$ conc. și se evaporă la uscare pentru eliminarea completă a clorurilor. Apoi reziduul se reia cu 10 ml soluție 2% de $HNO_3$, se filtrează într-un vas conic printr-un filtru dens (hîrtie cu bandă albastră) și se spală cu 10 ml $HNO_3$ 2%, în porțiuni mici. Filtratul se tratează cu 3 ml persulfat de amoniu 20% (soluție proaspătă), 0,5 ml $AgNO_3$ 3% și se fierbe pînă la dezvoltarea completă a colorației roz, datorită formării ionului permanganic. După răcire la robinet, soluția se transferă într-un balon cotat de 25 ml și se com-

pletează la semn cu apă. Se măsoară absorbanța la 530 nm și se compară cu o curbă de etalonare, trasată între 0,02 și 0,3 μg Mn/ml.

Substanțele care precipită cu ionii de argint sau care sînt oxidate de către persulfat interferă numai dacă se adaugă exces de reactiv [67].

Interferența clorurilor se poate elimina și cu $Hg(NO_3)_2$ [68].

În vederea determinării manganului din probe de apă potabilă, Borgioli și Borgioli [69] au preparat o serie de soluții cu cantități diferite de ion permanganic și apoi le-au decolorat succesiv cu soluții de oxalat la cald. În final, manganul s-a dozat separat cu peroxidisulfat de amoniu, periodat de potasiu și oxid de plumb. Autorii au ajuns la concluzia că ultimul reactiv este mai eficient față de ceilalți.

*Formaldoxima.* Manganul se determină împreună cu fierul prin complexare cu formaldoximă [70]. Absorbanța complecșilor se măsoară la 470 nm, înainte și după mascare cu hidroxilamină și EDTA. Prin ultima măsurătoare de absorbanță se determină numai manganul, iar fierul prin diferența dintre cele două valori ale absorbanței. Nichelul și cobaltul dau o pronunțată interferență.

Aceeași reacție cu formaldoxima stă la baza unor metode de analiză *automată* a manganului din ape cu autoanalizoare Tehnicon [71, 72], în limitele 0—0,8 mg Mn/l.

*Acetaldoxima.* La proba de apă care conține pînă la 4 p.p.m. de mangan se adaugă acetaldoximă și KOH. Proba se completează la 25 ml cu apă distilată și după 20 de minute se măsoară absorbanța complexului. Calciul și magneziul interferă [73].

*Luminolul.* Acțiunea catalitică a manganului asupra reacției de oxidare a luminolului de către peroxid constituie o metodă chimiluminiscentă de determinare a metalului din ape. Interferența fierului (III) se elimină cu o-fenantrolină, iar interferența altor elemente se elimină prin adăugare de citrat [74].

*8-aminochinolina.* Produsul colorat de reacție, obținut între mangan și reactiv, se extrage în amestec de alcool benzilic și cloroform și se măsoară absorbanța la 550 nm. Condițiile de *p*H sînt indispensabile [75]. Sensibilitatea metodei este 0,006 p.p.m. Interferă alte metale oxidante, precum și concentrații mari de cloruri.

*o-toluidina.* Reactivul dă posibilitatea distingerii cantitative a ionului Mn(II) de manganul total din ape [76].

*Ditizona.* Concentrații de mangan, între 0,77—4,2 p.p.m., se pot determina spectrofotometric cu ditizonă în tetraclorură de carbon, la *p*H 9,7 [77]. Interferă Fe, Cu, Pb, Ni, Zn și Co dar se elimină prin extracție cu ditizonă-$CCl_4$, la *p*H 6,5 în prezență de piridină.

*4-(2-piridilazo)rezorcinol.* La *p*H 9,7—10,7 reactivul formează cu manganul un complex roșu, solubil în apă. Absorbanța se măsoară la 500 nm. Reacția s-a folosit pentru determinarea manganului din ape potabile și industriale [78]. La determinarea a 11 μg Mn/50 ml, autorii au constatat că 2 p.p.m. de Zn și 1 p.p.m. de Fe, Co, Ni și Cr produc o eroare relativă de 5%.

*Zinconul.* Se utilizează ca reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a manganului(II). Manganul se separă de alte elemente cu o rășină schimbătoare de ioni și se eluează cu un amestec de clorură de

amoniu şi tiocianat. Se adaugă zincon şi se măsoară absorbanţa la 690 nm. Metoda este automatizată [79].

*Negru Eriocrom T — apă oxigenată.* Reacţia de oxidare a indicatorului metalocromic de către apa oxigenată este *catalizată* de manganul bivalent. Reacţia decurge la *p*H 10—10,5 şi la temperatura de 18—20°C. Metoda permite determinarea a $5 \cdot 10^{-9}$ g Mn/30—150 ml probă de apă [80].

### 3.12.3.2.2. Alte metode

*Spectrofotometrie de absorbţie atomică.* Manganul se află în ape în concentraţii prea mici pentru a putea fi determinat direct prin metoda spectrofotometriei de absorbţie atomică, de aceea este necesară o preconcentrare.

Evaporînd 50 ml din proba de apă la 5 ml s-a reuşit determinarea unor concentraţii de 0,08 mg Mn/l [81].

Alte metode de a concentra manganul din ape sărate, în afară de coprecipitare sau evaporare, sînt extracţia cu dietilditiocarbamat în metilizobutilcetonă [82] şi folosirea schimbătorilor de ioni [83].

Elementele Ni, Co, Si, Ti şi Cu interferează în sensul că descresc absorbanţa manganului la determinarea acestuia din apa de rîu şi din izvoare termale. Acest efect se elimină prin adăugarea unor săruri de Mg, Ca, Sr, Ba, La [84].

*Metodă polarografică.* Pentru determinarea manganului şi nichelului din ape, probele se filtrează, se obţin carbamaţii respectivi care se extrag în cloroform şi se evaporă la uscare. Reziduul se dizolvă în HCl, se tamponează soluţia cu $NH_4Cl$—$NH_4OH$ şi se polarografiază [85].

*Metodă spectrografică.* După evaporarea probelor de apă minerală pînă la sec, manganul se determină în reziduu [86].

## 3.12.4. CROMUL

În ape, cromul se află obişnuit sub formă de cation, Cr(III) şi sub formă de anioni, $CrO_4^{2-}$ şi $Cr_2O_7^{2-}$.

Pentru a se face distincţie între cele două forme, mai întîi se analizează cromul trivalent sau hexavalent şi apoi, într-o probă separată se analizează cromul total, după reducerea cromului hexavalent cu silfit de sodiu sau după oxidarea cromului trivalent cu permanganat de potasiu.

Cantităţile mici de crom din ape se pot concentra prin coprecipitare cu $Fe(OH)_3$ înainte şi după adăugarea sulfitului de sodiu în mediu acid [87].

### 3.12.4.1. METODE COLORIMETRICE ŞI SPECTROFOTOMETRICE

*Difenil-carbazida.* Este reactivul cel mai frecvent utilizat pentru determinarea colorimetrică a cromului hexavalent.

În soluţie slab acidă, cromul(VI) reacţionează cu difenil-carbazida, formînd un compus roşu violet care absoarbe maxim la 540 nm.

Pentru stabilirea *curbei de etalonare,* în baloane cotate de 50 ml se introduc între 0 şi 10 ml soluţie etalon, care conţine 1 mg Cr/l (0,374 g $K_2CrO_4$ se dizolvă într-un litru de apă bidistilată ; 10 ml din această so-

luție se diluează cu apă bidistilată pînă la 1 000 ml). În fiecare balon se adaugă apă bidistilată pînă la semn și 2,5 ml soluție acidă de reactiv (0,2 g difenilcarbazidă se dizolvă în 100 ml alcool etilic 95% și se aduce la 500 ml cu $H_2SO_4$ 1/10, soluția este stabilă o lună de zile dacă se păstrează în vas de culoare închisă și în frigider). După omogenizare prin agitare, soluțiile se lasă în repaus 10 minute, timp necesar dezvoltării colorației. Se măsoară absorbanța la 540 nm sau pe un filtru verde, față de martor (soluție formată din apă bidistilată și reactiv). Se trasează curba de etalonare trecînd în abscisă 0 . . . 0,20 mg Cr/l, corespunzător cu volumul pipetat din soluțiile etalon.

Pentru analiza probei de apă, se iau 50 ml din aceasta, se tratează cu 2,5 ml soluție de reactiv și după 10 minute se examinează absorbanța. Apoi se raportează la curba de etalonare și se determină Cr(VI).

Într-o probă separată se determină *cromul total* prin reducerea cromului hexavalent la crom trivalent cu sulfit de sodiu în mediu de acid sulfuric și apoi oxidarea cu permanganat de potasiu.

În acest scop, se iau 25 ml apă de analizat într-un vas conic și se tratează cu 5 ml soluție de acid sulfuric 1/2 și cu 1 ml soluție de sulfit de sodiu (1,26 g sulfit de sodiu se dizolvă în 100 ml apă bidistilată, soluția se prepară proaspăt pentru fiecare serie de determinări). Se omogenizează amestecul prin agitare, se lasă în repaus 10 minute, se ataşează la vasul conic o pîlnie și se trece timp de 5 minute pe o baie de nisip. Se răcește, se diluează cu apă bidistilată pînă la aprox. 80 ml, se aduce la fierbere și se adaugă cu picătura soluție de $KMnO_4$ 0,2 N pînă la colorație persistentă. Se adaugă în exces cîteva picături soluție de $KMnO_4$ și apoi se fierbe timp de 10 minute. Excesul de permanganat se elimină prin adăugarea cu picătura a unei soluții de azidă de sodiu (0,5 g azidă de sodiu se dizolvă în 100 ml apă bidistilată) numai pînă la decolorare. Se menține la fierbere încă 2 minute, se răcește și se filtrează dacă este necesar. Se trece soluția în balon cotat de 50 ml, se completează cu apă bidistilată pînă la semn, se adaugă 2,5 ml soluție de difenilcarbazidă și după 10 minute se măsoară absorbanța, la 540 nm. Se raportează la curba de etalonare trasată anterior.

*Observații.* Determinarea cromului prin metoda colorimetrică cu difenil carbazidă este deranjată de substanțele organice și de ionii metalelor : fier, cupru, vanadiu și molibden. Deci, cînd se bănuiește prezența acestor interferențe, ele trebuiesc eliminate.

Pentru eliminarea substanțelor organice, 100 ml probă de apă filtrată se tratează cu 10 ml $HNO_3$ concentrat și 1 ml perhidrol și se fierbe pînă cînd în vas mai rămîn 5 ml soluție. După răcire, se adaugă 5 ml $HNO_3$ concentrat, 5 ml $HClO_4$ și se încălzește moderat pînă la apariția unor vapori slabi vizibili. Dacă soluția conține un reziduu, pentru dizolvare se mai adaugă 5 ml $HNO_3$ concentrat și se fierbe pînă la completă dezagregare. Se diluează cu apă distilată pînă la limpezire și se fierbe pentru eliminarea anionului clor. Eventuala substanță insolubilă se separă prin filtrare.

Cationii metalelor interferente amintite se elimină astfel. Proba de apă se răcește la gheață, se trece într-o pîlnie de separare și se tratează cu 5 ml soluție cupferonă 5%, răcită în prealabil la gheață. Pîlnia împreună cu amestecul se menține timp de 1 minut la gheață și se efectuează o

extracție cu 5 ml cloroform. Se elimină stratul cloroformic iar faza apoasă se supune încălzirii pentru îndepărtarea urmelor de cloroform. La soluție se adaugă apă distilată și se neutralizează cu amoniac, în prezență de metil-orange. Soluția se aduce la un anumit volum din care se ia o cotă parte pentru determinarea cromului.

Cantități mici de crom se concentrează din apă prin coprecipitare cu $Fe(OH)_3$. Apoi cele două metale se separă cu ajutorul rășinii schimbătoare de anioni Acidite FF [88] și, în final, cromul se determină cu difenilcarbazidă.

În locul acidului sulfuric mediul de reacție se poate efectua cu acidul tricloracetic [89]. În acest fel cantități de ordinul microgramelor de crom pot fi determinate în prezența unor cantități mari de calciu, stronțiu și bariu.

Metoda colorimetrică cu difenilcarbazidă a fost automatizată [90]. Prin modificarea sistemului de filtrare și prin alte îmbunătățiri aduse, se pot determina continuu 2—3 p.p.b. de crom.

Cromul se determină din ape și prin complexare cu *difenil-carbazidă-β-naftalensulfonat* [91]. Produsul de reacție se extrage cu alcool izoamilic și absorbanța se măsoară la 545 nm. Pentru determinarea cromului total, în prealabil se oxidează cromul trivalent cu apă de brom, în prezența carbonatului de sodiu.

Calitativ, prezența cromului în ape poate fi pusă în evidență cu amestecul solid : difenilcarbazidă și acid oxalic [92]. Dacă în 25 ml probă de apă se găsesc 0,2 p.p.m. de Cr, imediat după adăugarea reactivului apare o colorație roșie.

*Iodură de cadmiu și amidon.* Cromul hexavalent eliberează iodul iar acesta cu amidonul formează o colorație albastră.

Pentru scara de etalonare, în eprubete colorimetrice se pipetează între 0 și 0,5 ml soluție de $K_2Cr_2O_7$ 0,003%. Se adaugă 2,2 ml soluție de $H_2SO_4$ 1,63 N și volumul se completează la 9 ml cu apă distilată. Apoi se adaugă 1 ml reactiv (1,1 g $CdI_2$ se dizolvă în 34 ml apă distilată și se fierbe ușor pentru eliminarea iodului liber ; într-un alt vas se dizolvă 0,26 g amidon prin fierbere în 46 ml apă distilată ; cele două soluții se amestecă și se mai fierb încă 5 minute ; se filtrează și se completează volumul la 100 ml cu apă distilată, soluția este stabilă o lună de zile). După 20 de minute, timp necesar dezvoltării culorii, scara de soluții etalon este gata pentru utilizare.

Proba de apă supusă analizei se tratează la fel și se compară cu scara de etalonare.

*Luminol.* Cromul(III) se determină în apele naturale prin măsurarea efectului catalitic în reacția de oxidare a luminolului cu peroxid. Interferențele se reduc cu EDTA. Detecția limită este de 0,025 p.p.b. [93].

#### 3.12.4.2. ALTE METODE

*Spectrofotometrie de absorbție atomică.* În vederea determinării prin spectrofotometrie de absorbție atomică, se utilizează diferite procedee de concentrare și separare a cromului din probele de apă.

În apele sărate, cromul se complexează cu *difeniltiocarbazonă* și se extrage în metilizobutilcetonă [94]. Dintr-o probă de 800 g de apă se poate determina 1 p.p.b. de crom.

În aceleași ape, cromul se complexează cu *acetilacetonă*, se extrage în metilizobutilcetonă și se aspiră în flacără de aer-acetilenă. Pentru 1,6 μg Cr/l, precizia este de ±0,06 μg/l [95].

Concentrații foarte mici de crom din apa de izvor (1 μg Cr/l) au fost determinate astfel [96] : Mai întîi cromul trivalent se oxidează cu $KMnO_4$ și excesul de oxidant se reduce cu azidă de sodiu. În prezența indicatorului Albastru de bromfenol se potrivește *p*H-ul soluției la valoarea 2,4 cu ajutorul acidului sulfuric. Se adaugă reactivul *pirrolidin-ditiocarbamat de amoniu* și chelatul cu crom se extrage în metilizobutilcetonă și se aspiră în flacără.

*Metode prin activare.* Ionul $Cr_2O_7^{2-}$ în apele naturale se determină agitînd proba de apă, acidulată în prealabil, cu o spatulă iradiată de argint. Ionii de argint, eliberați stoichiometric în probă, se măsoară cu un numărător de scintilații. Activitatea este direct proporțională cu bicromatul din probă.

Limita de sensibilitate este de 10 μg Cr/l [97].

Într-o altă tehnică, cromul se preconcentrează inițial pe o rășină schimbătoare de anioni [98]. Rășina care a reținut cromul se separă, se usucă și se iradiază cu neutroni termici. În paralel se iradiază și o probă de rășină care nu conține crom. Cu un analizor multicanal se măsoară spectrul $\gamma$ al ambelor rășini. Prin diferență se obține cantitatea de crom-51.

Cromul s-a mai determinat : *amperometric* [99] în ape reziduale, *polarografic* [100] în gheață, *spectrografic* [101] în deșeurile de tăbăcărie și prin *cromatografie în strat subțire* [102] din apele naturale.

## BIBLIOGRAFIE


1. Spillner, F. : Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer, 104, 350—4 (1966) ; C.A., 66, 34605 d (1967).
2. Hellwig, D.H.R. ; Steenderen, R. A. van : Water Waste Treat. J., 9, 118—20 (1963).
3. Zavodnov, S. S. : Sovrem. Metody Analiza Prirodn. Vod., Akad. Nauk. SSSR, 1962, 61—2 ; C.A., 58, 12295 a (1963).
4. Kajiwara, M. ; Goto, K. : Bunseki Kagaku, 13, 529—32 (1964) ; C.A., 61, 11755 b (1964).
5. Fresenius, W. ; Schneider, W. : Z. Anal. Chem., 209, 340—1 (1965) ; C.A., 62, 15903 d (1965).
6. Shidlovskaya-Ovchinnikova, Yu. S. : Gidrokhim. Materialy, 35, 168—76 (1963) ; C.A., 59, 8472 f (1963).
7. Wakimoto, S. : Bunseki Kagaku, 10, 968—71 (1961) ; C.A., 58, 6573 d (1963).
8. Takeuchi, T. ; Shijo, Y. : Bunseki Kagaku, 14, 930—4 (1965) ; C.A., 67, 7704 z (1967).
9. Kempf. T. : Z. Anal. Chem., 231, 200—3 (1967).
10. Akaiwa, H. ; Kawtamoto, H. ; Hara, M. : Anal. Chim. Acta, 43, 297—301 (1968).
11. Hammerton, C. : Proc. Soc. Water Treat. Exam., 16, 293—5 (1967).

12. Dougan, W. K.; Wilson, A. L.: Water Treat. Exam., 22, 100 (1973); C.A., 80, 100042 k (1974).
13. Sturla, A.: Acqua Ind., 7, 17—27 (1965); C.A., 66, 12363 c (1966).
14. Schilt, A. A.; Taylor, P. J.: Anal. Chem., 42, 220—4 (1970).
15. Wilson, A. L.: Analyst, 88, 389—401 (1964).
16. Wilson, A. L.: Analyst, 88, 402—410 (1964).
17. Tetlow, J. A.; Wilson, A. L.: Analyst, 89, 442—52 (1964).
18. Fadrus, H.; Maly, J.: Cesk. Hyg., 10, 97—9 (1965); C.A., 63, 2746 c (1965).
19. O'Connor, J. T.; Komolrit, K.; Engelbrecht, R. S.: J. Am. Water Works Assoc., 57, 926—34 (1965).
20. Garbenko, F. P.; Zakora, L. Ya.; Shevchuk, I. A.; Lapshin, E. V.: Gidrokhim. Materialy, 40, 194—7 (1965); C.A., 64, 14950 a (1966).
21. Gorbenko, F. P.; Enaleva, L. Ya.: Metody Anal. Khim. Reaktivov Prep., 1967, 97—8; C.A., 69, 109714 m (1968).
22. Sono, K.; Watanabe, H.; Mitsukami, Y.; Nakashima, T.: Bunseki Kagaku, 14, 213—18 (1965); C.A., 63, 14 a (1965).
23. Takagi, S.; Kumai, K.: Bunseki Kagaku, 16, 958—9 (1967); C.A., 67, 111291 y (1967).
24. Cerrai, E.; Ghersini, G.: Analyst, 93, 606—10 (1968).
25. Rodriguez Cid, A.: Doc. Invest. Hidrol., 1972, p. 225; C.A., 79, 34997 b (1973).
26. Klump, W.; Busch. H.: Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer, 78, 215—17 (1962); C.A., 58, 3198 c (1963).
27. Schoeller, F.: Gas, Wasser, Waerme, 23, 79—82 (1969); C.A., 71, 33280 k (1969).
28. Burton, J. D.; Head, P. C.: Limnol. Oceanogr., 15, 164—7 (1970); C.A., 73, 7040 d (1970).
29. Frumina, N. S.; Goryunova, N. N.; Mustafin, I. S.: Zh. Anal. Khim., 24, 1049—52 (1969).
30. Gregorowicz, Z.; Suwinska, T.: Zeszyty Nauk. Politech. Slask., Chem. 23, 67—73 (1964); C.A., 62, 15903 c (1965).
31. Korenaga, T.; Motomizu, S.; Toei, K.: Anal. Chim. Acta, 65, 335 (1973).
32. Guenther, G.: Fortschr. Wasserchem. Ihrer Grenzgeb., 5, 305—12 (1967); C.A., 68, 16018 b (1968).
33. Ito, M.; Musha, S.: Bunseki Kagaku, 13, 6—10 (1964); C.A., 60, 9017 c (1964).
34. Shigematsu, T.; Matsui, M.; Munakata, M.; Sumida, T.: Bull. Chem. Soc. Jap., 41, 609—13 (1968); C.A., 68, 101546 s (1968).
35. Kanie, T.: Nagoyashi Kogyo Kenkyusho Kenkyu Hokoku, 35, 6—9 (1966); C.A., 69, 45943 a (1968).
36. Mokievskaia, V. V.: Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk. SSSR, 54, 115—22 (1962); C.A., 58, 7719 f (1963).
37. Kreingold, S. U.; Bozhevolnov, E. A.; Lastovskii, R. P., Sidorenko, V. V.: Zh. Analit. Khim., 18, 1356—61 (1963).
38. Birmantas, J.; Jasinskiene, E.: Lietuvos TSR Aukstugu Mokykh. Mokslo Durbai, Chemir Chem. Technol., 6, 13—20 (1965); C.A., 64, 1337 e (1966).
39. Seitz, W. R.; Hercules, D. M.: Anal. Chem., 44, 2143 (1972).
40. Rychkova, V. I.; Rychkov, A. A.: Zavod. Lab., 39, 1053 (1973); C.A., 80, 66400 p (1974).
41. Dolmanova, I. F.; Rychkova, V. I.; Pashkova, V. M.: Zh. Anal. Khim., 28, 1763 (1973).
42. Iones, I. L.; Eddy, R. D.: Anal. Chim. Acta, 43, 165—71 (1968).

43. Hiiro, K. ; Tanaka, T. ; Sawada, T. : Osaka Kogyio Gijutsu Shikensho Kiho, 22, 276 (1971) ; C.A., 76, 131297 u (1972).
44. Tackett, S. L. ; Brocious, M. A. : Anal. Lett., 2, 649—55 (1969).
45. Sakurai, H. : Bunseki Kagaku, 11, 83—7 (1962) ; C.A., 61, 10450 f (1964).
46. Osipova, T. I. ; Yakimets, E. M. ; Kazantsev, E. I. : Gig. Sanit., 34, 57—8 (1969) ; C.A., 71, 11641 p (1969).
47. Nishiido, T. : Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 3017—18 (1969) ; C.A., 72, 24456 r (1970).
48. Solomin, G. A. ; Fesenko, N. G. : Gidrokhim. Materialy, 33, 128—33 (1961) ; C.A., 57, 9596 g (1962).
49. Solomin, G. A. ; Fesenko, N. G. : Sovrem. Metody Analiza Prirodn. Vod. Akad. Nauk. SSSR, 1962, 57—60 ; C.A., 58, 11097 d (1963).
50. Hegi, H. R. ; Jnel, E. ; Schweiz, Z. : Hydrol., 30, 267—73 (1968) ; C.A., 69, 109706 k (1968).
51. Fishman, M. J. : U.S. Geol. Surv., Water-Suply Paper, 1822, 70—6 (1966).
52. Bozhevolnov, E. A. ; Solovev, E. A. : Prikl. Spektrosk., Mater. Soveshch. 16 th 1965, 2, 166—8 (1969) ; C.A., 72, 35538 v (1970).
53. Titkova, N. F. : Biol. Nauki, 1968, 126—30 ; C.A., 70 (63805 g (1969).
54. Lisenko, N. F. ; Mustafin, I. S. ; Molot, L. A. : Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol., 5, 712—16 (1962) ; C.A., 58, 8771 g (1963).
55. Mokievskaya, V. V. : Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk. SSR, 79, 3—10 (1965) ; C.A., 64, 9431 f (1966).
56. Noll, C. A. ; Stefanelli, L. J. : Anal. Chem., 35, 1914—16 (1963).
57. Nishikawa, Y. ; Hiraki, K. ; Morishige, K. ; Tsuchiya, T. : Bunseki Kagaku, 17, 1092—7 (1968) ; C.A., 70, 40565 q (1969).
58. Shigematsu, T. ; Nishikawa, Y. ; Hiraki, K. ; Nagano, N. : Bunseki Kagaku, 19, 551—4 (1970) ; C.A., 73, 48442 e (1970).
59. Albinati, J. F. P. de : Anales Assoc. Quim. Arg., 51, 96—122 (1963) ; C.A., 66, 1096 h (1964).
60. Donaldson, D. E. : U. S. Geol. Surv., Profess. Paper, 550 D, 258—61 (1966).
61. Spencer, D. W. ; Sachs, P. L. : At. Absorption Newslett., 8, 65—8 (1969) ; Anal. Chem., 43, 382 R (1971).
62. Fishman, M. J. : At. Absorption Newslett., 11, 46 (1972).
63. Barker, M. R. : Proc. Soc. Water Treat. Exam., 12, 233 (1963).
64. Ormerod, I. G. : Limnol. Oceanogr., 11, 635—6 (1966).
65. Hadjiioannou, T. P. ; Kephalas, T. A. : Mikrochim. Acta, 1969, 1215—23 ; C.A., 72, 47247 n (1970).
66. Oradovskii, S. G. : Zh. Analit. Khim., 19, 864—7 (1964).
67. Gottschalk, G. : Z. Anal. Chem., 212, 303—17 (1965) ; C.A., 63, 14035 f (1965).
68. Matejak, J. ; Jurkiewicz, J. ; Pietrow, A. : Gaz, Woda Tech. Sanit., 40, 13—14 (1966) L C.A., 66, 12362 e (1966).
69. Borgioii, N. ; Borgioli, A. : Rass. Chim., 18, 162—5 (1966) ; C.A., 66, 118717 e (1967).
70. Kajiwara, M. ; Goto, K. : Bunseki Kagaku, 13, 529—32 (1964) ; C.A., 61, 11755 b (1964).
71. Henriksen, A. : Analyst, 91, 647—51 (1966).
72. Compton, B. ; Blaisdell, D. R. ; Dorosh, G. J. : Advan. Automat. Anal., Technicon Int. Congr., 1969, 2, 163—5 (1970).
73. Gorbenko, F. P. ; Zakora, L. Ya. ; Shvehuk, I. A. ; Lapshin, F. V. : Gidrokhim. Materialy, 40, 194—7 (1965) ; C.A., 64, 14950 a (1966).
74. Nabivanets, B. I. ; Turba, N. A. : Gidrobiol. Zh., 1973, p. 90 ; C.A., 80, 112399 v (1974).

75. Gustin, V. K. ; Sweet, T. R. : Anal. Chem., 36, 1674—6 (1964).
76. Morgan, J. J. ; Stumm, W. : J. Am. Water Works Assoc., 57, 107—19 (1965).
77. Akaiwa, H. ; Kawamoto, H. : Anal. Chim. Acta, 40, 407—12 (1968).
78. Yotsuyanagi, T. ; Goto, K. ; Nagayama, M. ; Aomura, K. : Bunseki Kagaku, 18, 477—81 (1969) ; C.A., 71, 56313 n (1969).
79. Matsui, H. : Anal. Chim. Acta, 69, 216 (1974).
80. Blank, A. B. ; Voronkova, A. Y. : Zavodsk. Lab., 31, 1299—301 (1965).
81. Robinson, L. R., Jr. ; Dixon, R. A. ; Breland, E. D. : Water Sewage Works, 115, 80—2 (1968).
82. Joiner, T. ; Finley, J. S. : At. Absorption Newsletter, 5, 4— 7(1966).
83. Smith, R. G., Jr. : Anal. Chem., 46, 607 (1974).
84. Nakagawa, R. ; Ohyagi, Y. : Nippon Kagaku Zasshi, 92, 620 (1971) ; C.A., 75, 143858 v (1971).
85. Tikhonov. M. K. ; Shalimov, G. A. : Gidrofiz. i Gidrokhim. Issled. Akad. Nauk. Ukr. SSR, 1965, pp. 133—8 ; C.A., 63, 12874 d (1965).
86. Pepin, D. ; Gardes, A. ; Petit, J. ; Berger, J. A. ; Gaillard, G. : Analusis, 25, 337 (1973) ; C.A., 79, 45574 n (1973).
87. Fukai, R. : Nature, 213, 901 (1967).
88. Chuecas, L. ; Riley, J. P. : Anal. Chim. Acta, 35, 240—6 (1966).
89. Bilikova, A. ; Bilik, V. : Chem. Zvesti, 22, 873—8 (1968) ; C.A., 70, 70969 s (1969).
90. Alton, D. W. : U. A. At. Energy Comm. BNWL-1168, avail. CFSTI, 47, pp. (1969).
91. Kovalenko, E. V. ; Petrashen, V. I. : Tr. Komis. po. Analit. Khim., Akad. Nauk. SSSR, Inst. Geokhim. i Analit. Khim., 15, 101—3 (1965) ; C.A., 63, 6303 h (1965).
92. Bahensky, Vl., Zika, Zd., Lastovkova, O., Korose Ochrana Mater., 1962, 96—7 ; C.A., 58, 13597 d (1963).
93. Seitz, W. R. ; Suydan, W. W. ; Hercules, D. M. : Anal. Chem., 44, 957 (1972).
94. Delaughter, B., At. Absorption Newsletter, 4, 273—5 (1965).
95. Chan, Y. ; Sim. S. ; Wong, Y. : Anal. Chim. Acta, 43, 13—18 (1968).
96. Midgett, M. R. ; Fishman, M. J. : At. Absorption Newsletter, 6, 128 (1967).
97. Richter, H. G. ; Gillespie, A. S., Jr. : Anal. Chem. 37, 1146 (1965).
98. Lima, F. W. ; Silva, C. M. : J. Radioanal. Chem., 1, 147 (1968) ; CA., 68, 107797 w (1968).
99. Dietz, D. ; Schwabe, K. : Chem. Tech. (Berlin) 17, 164 (1965) ; CA., 62, 15896 g (1965).
100. Bhatnager, R. M. ; Roy, A. K. : Technology (Sindri), 3, 131 (1966) ; CA., 67, 253333 g (1967).
101. Plsko, E., Blazej, A., Veda Vyzkum Prumyslu Kozedelenem. 7. 133 (1963) ; CA., 60, 11743 c (1964).
102. Yamane, Y., Miyazaki, M., Iwase, H., Eisei Kagaku, 14, 106 (1968) ; CA., 69, 45939 d (1968).

## 3.13. DETERMINAREA NICHELULUI, COBALTULUI, ZINCULUI ȘI CADMIULUI

Nichelul și cobaltul nu se întîlnesc în cantități decelabile nici în apele dulci și nici în cele sărate (lacuri, mări și oceane). În apele minerale, cantitățile de nichel și cobalt sînt destul de reduse. Concentrații mai mari de nichel și cobalt se întîlnesc în apele reziduale.

În schimb, zincul este prezent în tot felul de ape. Metalul se află ca urme în apa mărilor și oceanelor cantități mici în apele dulci de suprafață, cantități moderate în apele subterane și cantități mari în apele poluate.

Sărurile de zinc destul de toxice pentru organismul omenesc. Totuși, cantități mici de zinc sînt indispensabile sistemelor enzimatice și hormonale. Dar zincul necesar organismului omenesc se poate afla într-o alimentație zilnică normală și deci, nu trebuie să provină din apa potabilă.

Doze mai ridicate de zinc în apa potabilă pot proveni din corodarea conductelor metalice și au ca efect simptome de intoxicare.

Se admite că o apă potabilă nu trebuie să conțină mai mult de 5 mg Zn/l.

## 3.13.1. NICHELUL

Metoda cea mai folosită pentru determinarea nichelului din ape este bazată pe reacția cu dimetilglioxima.

### 3.13.1.1. METODE SPECTROFOTOMETRICE

*Dimetilglioxima.* Reactivul formează cu nichelul în mediu amoniacal un complex roșu, solubil în cloroform, care se fotometrează. Un volum de 50 ml din proba de apă se introduce într-o pîlnie de separare. Se alcalinizează cu hidroxid de amoniu 2% și se tratează cu 5 ml soluție de sare Seignette 20% și cu 2 ml soluție alcoolică 1% de dimetilglioximă. Se efectuează trei extracții cu cîte 20 ml de cloroform. Extractele cloroformice reunite se agită cu 20 ml soluție 2% de hidroxid de amoniu. După separarea fazelor, stratul cloroformic se trece într-o altă pîlnie de separare și se efectuează două reextracții cu cîte 15 ml HCl 0,5N. Soluțiile apoase reunite se trec într-un balon cotat de 40 ml, se adaugă 5 ml soluție alcoolică 1% de dimetilglioximă, se completează balonul la semn cu apă distilată, se omogenizează conținutul prin agitare și se fotometrează la 540 nm. În final, se compară cu un grafic de etalonare trasat cu soluții care conțin multiplii de 0,01 mg Ni, pregătite similar cu modul de lucru arătat mai sus.

Evstifeev și Kovalenko [1] concentrează nichelul din probe de apă naturală prin cementare cu pulbere de zinc și apoi îl determină spectrofotometric cu dimetilglioximă.

Nichelul din apa de mare se poate determina după concentrare cu carbonat de sodiu [2]. La 2 litri probă de apă se adaugă carbonat de sodiu. Precipitatul se separă prin filtrare, se dizolvă, se potrivește *p*H-ul soluției la valoarea 8 și nichelul se separă prin extracție cu dimetilglioximă în cloroform. Apoi metalul se reextrage în faza apoasă, se oxidează cu apă de brom și se determină colorimetric cu dimetilglioximă. În acest fel se pot determina 0—12 ppb de nichel.

Într-o altă variantă a metodei [3], la un volum de 750 ml probă de apă se adaugă citrat de sodiu și dimetilglioximă. Se potrivește *p*H-ul la valoarea 9—10 cu $NH_4OH$ și Ni se extrage cu $CHCl_3$. După reextracție în mediu apos, se adaugă apă de brom, se aduce la pH 10,4 și după adăugare de dimetilglioximă se măsoară absorbanța la 442 nm.

La determinarea nichelului din apele naturale de suprafață și reziduale prin procedeul cu dimetilglioximă, Gafițeanu și Mărculescu [4] elimină interferența fierului și cuprului cu ajutorul cupferonei. Autorii au reușit să determine 0,2—1,5 mg Ni/l.

*Quinoxalină-2, 3-ditiol.* După ce nichelul se separă prin extracție cu dimetilglioximă și cloroform, se reextrage în faza apoasă prin agitare cu HCl 1 : 1. Soluția se alcalinizează cu amoniac concentrat, se adaugă quinoxalină-2, 3-ditiol și se măsoară absorbanța la 520 nm [5].

*Furil α-dioximă.* Cantități, între 0 și 50 μg de Ni pe litru de apă, au fost determinate spectrofotometric cu o soluție apoasă de furil α-dioximă și extracție în cloroform [6, 7].

*Piridină-2-aldehidă-2-quinolilhidrazonă.* Reactivul formează cu nichelul din ape un complex extractibil în benzen [8]. Absorbanța stratului organic se măsoară la 515 nm. Legea Beer se verifică în intervalul 2,5—10 ppb de nichel. Ionii metalelor Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn și Zn, fiecare în exces de 100 de ori, nu interferă.

*1-(2-piridilazo)-2-naftol.* Reactivul denumit și PAN se utilizează pentru determinarea colorimetrică automată a nichelului din ape [9]. Interferența altor ioni se maschează prin adăugare de pirofosfat de sodiu decahidratat și tetraetilpentamină în $NH_4OH$. Ionul Fe(II) se oxidează inițial cu o soluție diluată de perhidrol.

Nichelul insolubil din ape se filtrează, se topește cu persulfat de potasiu și se reia cu HCl diluat. Apoi se complexează cu *PAN*, se extrage în cloroform și se examinează la 570 nm. Se pot determina pînă la 400 ppb de Ni din apa din boilere. Nu interferează Cu, Fe și Zn în concentrații pînă la 500 ppb [10].

*4-(2-piridilazo) rezorcinol.* Nichelul se separă de metalele alcaline și alcalino-teroase cu ajutorul rășinii Dowex A-1 (forma $NH^+_4$). Eluatul care conține Ni(II) Co(II), Fe(III) și $UO^{2+}_2$ se absoarbe pe rășina Dowex 1—X 10 (forma $Cl^-$). De pe aceasta nichelul se eluează cu acid clorhidric. Eluatul se evaporă la sec, reziduul se dizolvă în apă și se adaugă reactivul PAR. Apoi se măsoară absorbanța soluției la 496 nm [11].

### 3.13.1.2. ALTE METODE

*Spectrofotometrie de absorbție atomică.* Nichelul se complexează cu 8-hidroxichinolină și se extrage în metilizobutilcetonă, din soluție tamponată la *p*H 7 [12]. Extractul se aspiră în flacăra de aer-hidrogen și se măsoară. Astfel se pot determina 2—200 ppb de nichel în apă.

Cantități de nichel mai mari de 1 μg/l se extrag din 500 ml probă de apă sărată cu dimetilglioximă și cloroform. Asupra fazei apoase se repetă extracția cu $CCl_4$ și extractele se evaporă la sec. Reziduul se dizolvă într-un ml HCl cald și se evaporă din nou la sec. Reziduul se dizolvă în 5 ml $HNO_3$ 0,1M și se aspiră în flacără de aer și acetilenă [13]. După complexare cu dimetilglioximă și extracție, nichelul se determină din ape sărate *polarografic* [14]. La o concentrație constantă de dimetilglioximă ($3\times16^{-6}$—$6\times10^{-5}$M) treapta polarografică este proporțională cu concentrația nichelului.

*Alte studii.* Miller și Johannes [15] cercetează factorii care afectează coprecipitarea nichelului și cobaltului cu CdS în prezența dietilditiocar-

bamatului și ajung la concluzia că acest procedeu de concentrare permite determinarea unor concentrații în urme de nichel și cobalt din apele naturale.

## 3.13.2. COBALTUL

Metoda cea mai utilizată se bazează pe reacția dintre cobalt și sare Nitroso-R.

### 3.13.2.1. METODE SPECTROFOTOMETRICE

*Sarea Nitrozo-R.* În anumite condiții de aciditate și temperatură, reactivul formează cu cobaltul un complex de culoare roșie care se fotometrează.

Într-o serie de vase conice se pipetează între 0,2 și 2 ml soluție etalon de cobalt, care conține 10 mg Co/l (0,422 g acetat de cobalt se dizolvă într-un balon cotat de 1 000 ml cu apă distilată, apoi o cotă parte se diluează de 10 ori) cu apă distilată pentru ca volumul total de soluție apoasă să fie de 5 ml. Se adaugă 0,4 ml HCl 6N și se aduce la fierbere. După răcire, în fiecare vas conic se adaugă 2 picături de fenolftaleină (1% în alcool) și cu picătura $Na_2CO_3$ 20% până la viraj roz. Apoi se adaugă 0,4 ml amestec de acid fosforic și sulfuric (150 ml $H_3PO_4$ cu $d = 1{,}75$, 150 ml $H_2SO_4$ cu $d = 1{,}84$ și apă distilată până la 1 litru), 1 ml sare Nitrozo-R 0,2% și 2 ml de acetat de sodiu 50%. Soluțiile se aduc la fierbere, se adaugă 1 ml de $HNO_3$ concentrat și se lasă să fiarbă un minut. După răcire, se trec în baloane cotate de 10 ml, aducînd la semn cu apă distilată. Se fotometrează la 520 nm (sau pe un filtru verde) față de o probă martor, tratată ca mai sus dar care nu conține cobalt și se trasează curba de etalonare, trecînd în abscisă 0 ; 0,4 ; 0,8 ; 1,2 ... 4 mg Co/l, corespunzător soluțiilor de cobalt pipetate.

În vederea analizei, se evaporă la sec, într-o capsulă, 100 ml probă de apă. Reziduul se reia cu 0,4 ml HCl 6N și se trece într-un vas conic, spălînd interiorul capsulei cu 5 ml de apă distilată. În continuare, soluția se prelucrează după cum s-a arătat mai sus, se fotometrează și se raportează la curba de etalonare.

Atunci cînd se analizează ape feruginoase, fierul deranjează determinarea și deci, trebuie eliminat. În acest scop, reziduul de la evaporarea probei de apă se reia cu 2 ml HCl conc. și 5 ml de apă distilată.

Se transferă conținutul într-un pahar gradat spălînd interiorul capsulei cu apă distilată pînă cînd în pahar se strînge un volum de soluție de aproximativ 40 ml. Se adaugă 2,5 ml de piridină, apoi se completează volumul soluției pînă la 50 ml cu apă distilată. În aceste condiții fierul precipită și este eliminat, iar cobaltul rămîne în soluție. Apoi soluția separată se trece într-o capsulă, se evaporă la sec și se determină cobaltul din reziduu, după modul prezentat anterior.

Forster și Zeithin [16] precipită cobaltul din 10 litri de apă sărată cu $Na_2CO_3$. Precipitatul se dizolvă în HCl, se potrivește pH-ul la valoarea 8,5 și cobaltul se extrage cu ditizonă în $CHCl_3$. Apoi se adaugă citrat pentru a complexa fierul. Extractul se evaporă pînă la sec, se tratează cu acid

percloric și acid sulfuric, se aduce iar la sec și apoi reziduul se dizolvă. Se adaugă sare Nitrozo-R și se măsoară absorbanța la 415 nm.

Într-un alt procedeu [17] la proba de apă se adaugă oxidul solid $MnO_2$ care absoarbe cobaltul. După separare, reziduul se tratează cu acid azotic și cobaltul se extrage cu α-nitrozo-β-naftol și se determină spectrofotometric cu sare Nitrozo-R.

Înaintea determinării spectrofotometrice cu același reactiv, cobaltul din ape se poate concentra prin coprecipitare cu $Mg(OH)_2$ [18].

Sarea nitrozo-R a fost utilizată și pentru determinarea spectrofotometrică a cobaltului din apele de suprafață [19].

*α-nitrozo-β-naftol.* La un volum de 750—1 500 ml probă de apă sărată se adaugă reactivul și complexul cu cobalt se extrage și se fotometrează [20]. Metoda este avantajoasă căci elimină preconcentrarea, iar extracția este cantitativă și rapidă în funcție de pH. Legea Beer se verifică între limitele 0,2—1,3 μg Co/l.

*β-nitrozo-α-naftol.* La un litru probă de apă sărată se adaugă acid clorhidric. După digerare, cobaltul se complexează cu β-nitrozo-α-naftol, se extrage cu toluen se examinează spectrofotometric la 530 nm [21].

Sensibilitatea metodei este de 1 μg Co/l.

*2-nitrozo-5-dietilaminofenol.* Complexul între reactiv și cobalt se extrage în 1,2-dicloretan și prin măsurarea absorbanței se determină între 0 și 0,24 μg Co/litru probă de apă [22].

*3-metoxi-nitrozofenol.* Cobaltul se complexează cu reactivul, se extrage în cloroform și se măsoară absorbanța la 410 nm [23]. Metoda este convenabilă pentru determinarea cobaltului din ape, în concentrații mai mici de 3 mg/l. Pentru concentrații mai mari, pînă la 10 mg Co/l, autorii complexează cobaltul cu $NH_4SCN$, extrag complexul în metilizobutilcetonă și măsoară absorbanța la 620 nm.

*Piridilazorezorcinol.* La proba de apă se adaugă amoniac și citrat de sodiu pentru a stabili un pH de 6,8—8,2. Apoi soluția se tratează cu complexon III și reactivul PAR. Se măsoară absorbanța la 510 nm. Sensibilitatea metodei este de 0,01 μg Co/ml [24].

Concentrații mici de Co se concentrează cu rășina Dowex A-1 (cationit) și se determină cu PAR în soluție tamponată la pH 8,3 cu borat [25]. Interferența nichelului și fierului se elimină cu anionitul Dowex 1-X 10 folosind HCl.

*Alizarină $S+H_2O_2$.* După concentrare și separare din apă prin extracție, cobaltul se determină prin efectul său catalitic asupra reacției de oxidare a Alizarinei S de către apa oxigenată [26]. În acest fel se pot determina concentrații de 0,1—1 μg Co/l, cu o eroare de sub 10%.

### 3.13.2.2. ALTE METODE

*Determinare palarografică.* După preconcentrare cu bioxid de mangan și complexare cu dimetilglioximă cobaltul se determină polarografic [27].

*Activare cu neutroni.* Cobaltul din 3 litri probă de apă sărată se concentrează prin coprecipitare cu $Mg(OH)_2$ și apoi se determină prin activare cu neutroni [28]. Utilizînd $Co^{58}$ ca trasor, autorii demonstrează că 96—98% din cobalt poate fi recuperat prin coprecipitare.

Pentru concentrarea cobaltului, proba de apă sărată se trece pe o coloană cu rășina Chelex-100. Apoi metalul se eluează cu acid chorhidric 4N [29]. Metoda este rapidă și eficientă.

## 3.13.3. ZINCUL

Anterior determinării zincului din probele de apă este bine să se efectueze un test calitativ. În acest scop, la proba de apă se adaugă $NH_4SCN$ și piridină. Se agită și se filtrează.

Complexul cu zinc, dacă metalul este prezent, rămîne pe hîrtia de filtru și dă o coloratie verde cînd se adaugă 1 picătură dintr-o soluție de $CuSO_4$. Se pot detecta sub 0,4 mg Zn pe litru de apă [30].

Metode mai importante pentru determinarea zincului din ape sînt cele volumetrice cu *DTPA*, cele colorimetrice cu ferocianură de potasiu, ditizonă, zincon și metode polarografice.

### 3.13.3.1. METODE VOLUMETRICE

Zincul se titrează cu acid dietilen-triamino-pentaacetic (DTPA), în prezența ditizonei ca indicator metalo-cromic.

Un volum de 100 ml probă de apă se tamponează cu 5 ml soluție de acetat-acid acetic (270 g acetat de sodiu și 225 ml acid acetic glacial se aduc la 1 000 ml cu apă distolată) și se adaugă 0,5 ml tiosulfat de sodiu 0,2N. Soluția se tratează cu 100 ml alcool izopropilic și cu porțiuni de 0,5 ml soluție de ditizonă 0,04% în metanol, sub agitare continuă pînă la o coloratie roz persistent. În continuare, soluția se titrează cu *DTPA* ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$M (0,6017 g *DTPA* și 8,5 ml NaOH 1N se aduc la 1 000 ml cu apă distilată) pînă la virarea culorii de la roz la albastru-verde. Calculul se efectuează ținînd cont că 1 ml soluție de *DTPA* titrează 0,1 mg Zn.

Acidul *DTPA* este mai eficient de 200 de ori față de *EDTA* [31]. Acidul izopropilic se adaugă în scopul menținerii indicatorului (ditizonei) în soluție. În metodă se pot tolera 1 000 mg $CaCO_3$/l, dar interferă serios plumbul, nichelul și cobaltul. Cînd sînt prezente aceste elemente, este obligatorie separarea cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

### 3.13.3.2. METODE SPECTROFOTOMETRICE

*Ferocianura de potasiu.* Formează cu zincul un precipitat de ferocianură de zinc care se măsoară spectrofotometric.

În baloane cotate de 50 ml se pipetează între 0 și 12,5 ml soluție etalon care conține 0,010 g Zn/l (2,467 g sulfat de zinc se dizolvă în 1 000 ml apă distilată și apoi o cotă parte din soluție se diluează de 100 ori) și se completează cu apă distilată pînă la 25 ml. În fiecare balon se adaugă 1 ml HCl concentrat, 20 ml clorură de amoniu 10%, 1 picătură sulfit de sodiu 10% și se omogenizează prin agitare.

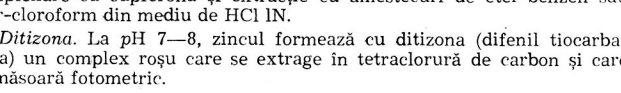
După cîteva minute se adaugă 1 ml soluție ferocianură de potasiu 0,5%, se agită și se păstrează la întuneric 5 minute. Se examinează absorbanța la 650 nm, față de proba martor tratată ca mai sus dar care nu conține zinc

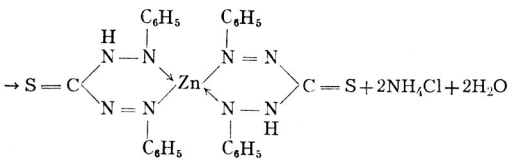
şi se trasează curba de etalonare, trecînd în abscisă 0 ; 0,5 ... 5 mg Zn/l, corespunzător volumelor pipetate din soluţia de zinc.

În vederea efectuării analizei se iau 25 ml din proba de apă într-un balon cotat de 50 ml, se prelucrează ca şi soluţiile etalon, se examinează absorbanţa şi se raportează la graficul de etalonare, care dă direct conţinutul de zinc exprimat în mg/l.

Fierul trivalent deranjează determinarea şi dacă este prezent trebuieşte eliminat înaintea efectuării determinării, fie prin complexare cu sulfocianură şi extracţie în eter etilic din mediu de acid clorhidric, fie prin complexare cu cupferonă şi extracţie cu amestecuri de eter-benzen sau eter-cloroform din mediu de HCl 1N.

*Ditizona.* La *p*H 7—8, zincul formează cu ditizona (difenil tiocarbazona) un complex roşu care se extrage în tetraclorură de carbon şi care se măsoară fotometric.





Datorită faptului că ditizona nu este un reactiv specific, toate substanţele care se utilizează în metodă trebuiesc bine purificate.

Reactivi :

1. Soluţie de ditizonă 0,1 g de reactiv se dizolvă în 500 ml $CCl_4$ şi se transferă într-o pîlnie de separare. Se adaugă 20 ml soluţie de amoniac 1N şi se agită bine. Ditizona se separă în faza apoasă. Stratul de $CCl_4$ se aruncă. Se mai efectuează cîteva extracţii asupra fazei apoase cu porţiuni mici de $CCl_4$, care apoi se elimină. La soluţia de ditizonă în amoniac se adaugă 50 ml HCl 1 N şi 500 ml $CCl_4$ şi după agitare ditizona trece în faza organică. Această fază se transferă într-un balon cotat de 1 000 ml şi se completează pînă la semn cu tetraclorură de carbon.

2. Soluţie etalon. Se cîntăresc 0,2488 g ZnO, uscat la etuvă pînă la greutate constantă şi se dizolvă în 10 ml $H_2SO_4$ 1 N, fierbinte. Se neutralizează cu soluţie de amoniac 1 N, se aduce într-un balon cotat de 1 000 ml şi se completează cu apă bidistilată pînă la semn. Din această soluţie se iau 25 ml şi se diluează cu apă bidistilată într-un balon cotat de 1 000 ml (1 ml soluţie va conţine 5 μg Zn).

3. Soluţie 1 N de amoniac. Se obţine prin distilarea soluţiei concentrate de amoniac şi prinderea distilatului în apă bidistilată. Se dozează şi apoi se diluează pînă la prepararea soluţiei 1 N.

4. Soluție de HCl 1 N. Se obține ca și în cazul amoniacului, prin distilare și diluare ulterioară. Din aceasta se prepară și o soluție de HCl 0,02N.

5. Tetraclorură de carbon. Se purifică prin uscare pe clorură de calciu și redistilare.

6. Soluție tampon de citrat de amoniu 0,5M. Se cîntăresc 113 g citrat bibazic de amoniu și se dizolvă într-un litru de apă distilată. Se aduce la *p*H 9 cu soluție de amoniac purificat. Se adaugă 10 ml soluție de ditizonă și se agită. Faza organică se aruncă după separare. Soluția apoasă se supune unor extracții repetate cu porțiuni mici de $CCl_4$ pînă cînd faza organică va rămîne colorată în verde clar. Din soluția purificată de citrat se mai pregătesc 3 soluții : a) 250 ml soluție de citrat se tratează cu 33 ml soluție de $NH_4OH$ 1 N purificat și se aduce în balon cotat de 1 000 ml cu apă bidistilată ; b) 220 ml soluție de citrat se amestecă cu 70 ml soluție de $NH_4OH$ 1 N și se aduce la 1 000 cu apă bidistilată ; c) 9 volume soluție ; d) se amestecă cu 1 volum soluție proaspătă de dietilditiocarbamat de sodiu 0,2%.

Toate vasele de sticlă utilizate în determinare trebuiesc bine spălate cu HCl 1 : 1, apoi cu apă bidistilată și în final, se verifică prin 2—3 extracții cu cîte 5 ml de ditizonă din apă bidistilată pînă ce stratul de ditizonă rămîne verde clar.

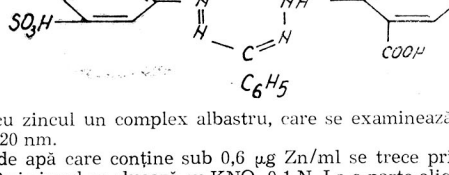
Modul de lucru : Se iau 250 ml din apa de analizat și se evaporă pînă la 10—15 ml, pe o baie de apă. Dacă este cazul, soluția se filtrează și se aduce cu apă bidistilată la 25 ml. Se iau 2,5 ml din această soluție, se tratează cu 1 ml soluție tampon, se adaugă o picătură de fenolftaleină și $NH_4OH$ 1 N cu picătura pînă la viraj roșu. În continuare, se adaugă 25 ml de soluție (a) și 10 ml soluție de ditizonă și se agită puternic, timp de 2 minute. După separare, faza organică se trece într-o altă pîlnie de separare. Asupra fazei apoase se mai efectuează 3 extracții cu cîte 2 ml de $CCl_4$ și în final, o extracție cu 5 ml de ditizonă (care trebuie să rămînă verde) reunind fazele organice în cea de a doua pîlnie de separare. Astfel, în faza organică se află zincul, iar în soluția apoasă elementele interferente (Al, Fe, Ca etc.).

Faza organică se tratează cu 25 ml HCl 0,02N și se agită puternic, timp de 2 minute. Faza organică, care conține alte elemente interferente așa cum este cuprul, se aruncă, iar faza apoasă în care se află zincul, se păstrează. La soluția apoasă se adaugă 5 ml $CCl_4$, se agită 15 secunde și după separare, se aruncă faza organică (inclusiv picăturile de $CCl_4$ aderente la pereții pîlniei). Faza apoasă se tratează cu 25 ml soluție (c), 2 ml ditizonă și 8 ml $CCl_4$ și după agitare, timp de 2 minute, se separă și faza organică se filtrează într-o eprubetă gradată. Se examinează absorbanța la 515 nm sau se compară cu o serie de soluții etalon, păstrate la întuneric și într-un vas cu gheață.

Soluțiile etalon, utilizate pentru comparare sau pentru trasarea unui grafic de etalonare, se prepară pipetînd între 0 și 15 ml soluție de zinc cu concentrația de 5 μg/ml și diluate pînă la 25 ml cu apă bidistilată, în vase numerotate. Din acestea se iau 2,5 ml și se prelucrează ca și proba de analizat.

Metoda spectrofotometrică cu ditizonă — $CCl_4$ a dat rezultate bune la determinarea zincului din ape naturale [32].

*Zincon.* Reactivul 2-carboxi-2'-hidroxi-5-sulfoformazil-benzen




formează cu zincul un complex albastru, care se examinează spectrofotometric la 620 nm.

Proba de apă care conține sub 0,6 μg Zn/ml se trece prin rășina Dowex 2—X8 și zincul se eluează cu $KNO_3$ 0,1 N. La o parte alicotă din probă se adaugă zincon și soluție tampon, pe bază de borax. Proba se diluează la 50 ml și se măsoară absorbanța la 620 nm [33]. În metodă nu interferă pînă la 1 000 μg din ionii metalelor : Fe, Mn, Cd, Hg, Pb, Cu, Cr, Co și Ni.

Într-o altă variantă [34] zincul și alte metade se extrag mai întîi cu dietilditiocarbamat în cloroform, la $pH \approx 9$. Apoi zincul, plumbul și cadmiul se reextrag în soluție apoasă cu HCl 0,16M. Cadmiul se maschiază cu anionul $I^-$, plumbul nu dă reacție, iar zincul se determină spectrofotometric cu zincon. Dacă este prezent în apă și fierul, acesta se maschiază cu citrat, înainte de prima extracție. La determinarea a 2,5—20 μg Zn din 200 ml probă de apă, eroarea este de 2,6%.

*4-(6-metoxi-3-metilbenzotiazoluinazo)-N-metil-difenilamină clorură.* Reactivul formează un compus de asociere cu ionul complex $Zn(SCN)_4^{2-}$ [35], care se extrage într-un amestec de benzen-butilfosfat (28 : 1). Absorbanța se măsoară la 640 nm. Legea Beer se verifică între 0,1—3 μg Zn/ml. Pentru 3—13 μg Zn din 900 ml probă de apă eroarea este de 3%.

*4-(2-thiazolylazo) rezorcinol.* Concentrații de zinc între 0—1 mg/l se determină în apele potabile prin măsurarea absorbanței complexului dintre reactiv și zinc la 530 nm [36].

*4-(2-piridilazo) rezorcinol.* Reactivul se folosește pentru determinarea automată a zincului din apă printr-o metodă spectrofotometrică computerizată [37].

### 3.13.3.3. METODE POLAROGRAFICE

Din mediu amoniacal, zincul se reduce la un potențial de semiundă de 1,2 volți.

Prepararea soluției etalon : Într-o capsulă Pyrex se cîntăresc 50 mg de pulbere de zinc și se atacă cu 5 ml HCl 10%. Dacă dizolvarea nu este completă se mai adaugă o mică cantitate de acid. Se evaporă pe baie de apă pînă la sec. Se reia cu apă distilată și se aduce într-un balon cotat de 250 ml. O cotă parte din soluție se diluează de 10 ori cu apă distilată și astfel se obține o soluție cu concentrația 0,02 g Zn/l.

În vederea determinării polarografice a zincului se evaporă 100 ml din proba de apă pînă la sec. Reziduul se reia cu o picătură de HCl 10% și cu 2 ml de apă distilată. Soluția se introduce într-o celulă polarografică și se adaugă 4 ml soluție de fond și apoi timp de 10 minute se trece un

curent de azot pentru a omogeniza soluția și pentru a elimina oxigenul. Apoi se polarografiază între 0,9 și 1,6 volți, obținînd înălțimea h pentru unda polarografică.

În aceeași celulă polarografică se adaugă un volum cunoscut din soluția etalon de zinc de 0,02 g/l, în așa fel încît să dubleze înălțimea treptei polarografice. Se barbotează, timp de 5 minute, un curent de azot și se polarografiază pentru a doua oară în aceleași condiții ca și proba precedentă 0,9—1,6 volți). Se notează înălțimea treptei polarografice cu H.

Pentru calcularea rezultatului se aplică formulele :

$$H' = \frac{H \times V'}{V} \quad \text{și} \quad X = \frac{m \times h}{H' - h}$$

în care : $V$ este volumul soluției de probă din prima diluție (7 ml) ;
$V'$ — volumul soluției, după adăugarea soluției etalon de zinc ;
$m$ — cantitatea de zinc adăugată ;
$X$ — cantitatea de zinc din proba de apă luată în analiză.

Ținînd cont că s-au luat 100 ml din proba de apă pentru analiză, însemnează că prin multiplicarea lui $X$ cu 10 se obține cantitatea de zinc dintr-un litru de probă de apă.

Macchi [38] a obținut o bună reproductibilitate la determinarea zincului din apa de mare, în concentrații de ordinul 1 g Zn/l, utilizînd un polarograf cu undă catodică pentru polarografiere anodică. Nu există interferențe în asemenea cazuri.

#### 3.13.3.4. ALTE METODE

*Metodă radioactivă.* Izotopul Zn-65 se determină în probele de apă printr-o metodă radioactivă [39]. La proba de apă se adaugă sulfat de stronțiu și prin filtrare, plumbul este eliminat datorită coprecipitării. Se potrivește pH-ul soluției la valoarea 4,5 ; se saturează cu $CCl_4$ și $CHCl_3$ și apoi se trece printr-o coloană cu ditizonă și acetat de celuloză, care reține zincul. Metalul se eluează cu HCl 1 N, se adaugă acid tartric și se potrivește pH-ul soluției la valoarea 4,5. În continuare, zincul se precipită ca chinaldinat, se separă precipitatul și se măsoară particulele $\gamma$ emise.

Zincul s-a mai determinat din ape prin spectrofotometrie de absorbție atomică [40], spectrografic [41] și prin fluorescență atomică [42].

### 3.13.4. CADMIUL

Din ape, cadmiul se determină prin metode volumetrice, spectrofotometrice și polarografice.

#### 3.13.4.1. METODA VOLUMETRICĂ

La proba de apă care conține cadmiu se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de *acid etilen-bis-oxifenilen-nitril-tetraacetic*, apoi excesul de complexon se titrează cu o soluție de clorură de calciu în prezența indicatorului metalo-cromic *metolftaleină*.

La o parte alicotă din proba de apă, care conține 12—120 mg cadmiu, se adaugă cu biureta un volum cunoscut dintr-o soluție de complexon 0,05M (19,02 g complexon se dizolvă în 100 ml NaOH 1N, se aduce la 1000 ml cu apă distilată în balon cotat și i se verifică concentrația cu o soluție titrată de $CaCl_2$) și 20 ml soluție de trietanolamină 20%. Dacă apare o turbureală datorită hidroxidului de zinc se adaugă NaOH 1N pînă la limpezirea soluției. În cazul în care nu apare nici o turbureală se adaugă direct cîte 10 ml NaOH 1N pentru fiecare 100 ml probă de apă luată în analiză.

După 15 minute, se adaugă cu picătura indicator (metolftaleină 1%) pînă la o coloratie slab roz și apoi se titrează cu soluție de $CaCl_2$ 0,05M pînă la viraj violet clar.

În metodă nu deranjează 150 mg Pb, 50 mg Fe și 50 mg Al.

### 3.13.4.2. METODE SPECTROFOTOMETRICE

*Ditizona.* Ca și zincul, în anumite condiții cadmiul formează cu ditizona un complex de culoare roșie, fotometrabil.

Pentru aplicarea metodei trebuiesc luate în considerație următoarele indicații :

— vasele de sticlă trebuie spălate bine cu $HCl\ ^n/_2$ și apoi cu apă distilată ;

— soluțiile de reactivi preparate cu NaOH se păstrează în vase de polietilenă ;

— soluția de ditizonă și soluția de acid tartric se păstrează în frigider.

În vederea trasării *graficului de etalonare* se procedează astfel : Într-o serie de pîlnii de separare se introduc între 0 și 10 ml soluție etalon cu concentrația de 0,001 g Cd/l (0,1 g cadmiu pur se dizolvă prin încălzire cu 20 ml apă distilată și 5 ml HCl concentrat și apoi se diluează cu apă distilată pînă la 1 litru ; 10 ml din această soluție se tratează cu 10 ml HCl concentrat și se diluează cu apă distilată pînă la 1 litru). Se completează cu apă distilată pînă la 25 ml și se adaugă 1 ml sare Segnette 25%, 5 ml soluție de NaOH-KCN (400 g NaOH + apă distilată pînă la 1 litru), 1 ml clorhidrat de hidroxilamină 20% și 15 ml soluție de ditizonă în cloroform (0,01 g/l).

Conținutul pîlniilor se agită timp de 1 minut și fazele cloroformice se decantează imediat în alte pîlnii de separare care conțin 25 ml soluție rece de acid tartric (20 g/l). Se repetă extracția fazelor apoase cu 10 ml cloroform și se decantează repede extractele, reunindu-le cu cele anterioare, care conțin acid tartric. După agitare, fazele cloroformice se aruncă, iar soluțiile apoase de acid tartric se spală cu 5 ml cloroform. La soluțiile apoase de acid tartric se adaugă 0,25 ml clorhidrat de hidroxilamină 20%, 15 ml soluție cloroformică de ditizonă (0,01 g/l) și 5 ml soluție de NaOH-KCN. Se agită timp de 1 minut. În tija fiecărei pîlnii de separare se introduc tampoane de vată hidrofilă din bumbac, se filtrează o parte din stratul cloroformic direct în cuvă și se examinează absorbanța la 518 nm, față de proba martor (25 ml apă distilată tratată ca și soluțiile etalon). Se trasează curba de etalonare.

Pentru *efectuarea analizei* propriu-zise se iau 25 ml probă de apă sau un volum care să conțină între 0 și 0,0,10 mg de cadmiu, se prelucrează

ca și soluțiile etalon, se măsoară absorbanța la 518 nm și se raportează la graficul de etalonare.

În metoda descrisă *nu interferează* ionii metalici întîlniți obișnuit în probele de apă și nici 6 mg Pb, 3 mg Zn și 1 mg Cu din 22 ml probă de analizat.

Există și alte procedee de eliminare a interferențelor [43]. Mai întîi prin extracție cu ditizonă în cloroform, la pH 2, se elimină Cu, Ag și Hg. Se potrivește pH-ul la valoarea 5 și prin extracție cu dimetilglioximă și cloroform se elimină Co și Ni. Soluția se alcalinizează cu NaOH 10%, se extrage cadmiul cu ditizonă în $CCl_4$ și se măsoară absorbanța la 520 nm.

Cantități mici de Cd se concentrează dintr-un litru probă de apă pe rășina Amberlit IRA-400. După eluare cu acid acetic și evaporare la volum mic, cadmiul se determină prin complexare cu ditizonă și extracție în cloroform [44].

Determinarea spectrofotometrică a cadmiului cu ditizonă se poate efectua și după separarea cu rășina anionică Dowex 1-X8 și eluarea cu acid azotic 2M [45].

Unii cercetători [46, 47] au analizat cadmiul din ape subterane și au stabilit că sensibilitatea metodei cu ditizonă este de 2 μg Cd/l.

*Piridil-azo-naftol.* Reactivul piridil-azo-naftol (PAN) formează un complex colorat cu cadmiu, care se fotometrează la 555 nm.

O probă de pînă la 20 litri de apă oceanică se acidulează cu HCl. Se adaugă cupru metalic și săruri cuprice iar prin soluție se barbotează hidrogen sulfurat. Cadmiul va coprecipita cu sulfura de cupru. Precipitatul se dizolvă în apă regală, se evaporă la sec, reziduul se reia cu HCl și se trece pe o coloană cu rășină Dowex 50W-X8. Cadmiul se elueză de pe coloană cu HCl 0,5N și în felul acesta se separă de cupru și fier [48]. Apoi se efectuează extracția cadmiului din eluat cu PAN în benzen și se măsoară absorbanța. Se pot determina 2—30 μg Cd.

*Spectrofotometria de absorbție atomică.* Cadmiul se chelatizează cu APDC, se extrage în metilizobutilcetonă, se aspiră în flacără și se măsoară [49].

Concentrații de cadmiu între 2—40 ppb în apa de izvor se determină prin formarea complexului dintre iodură de cadmiu și zefiramină, extracția în acetat de etil și aspirarea în flacăra spectrofotometrului de absorbție atomică [50].

### 3.13.4.3. METODA POLAROGRAFICĂ

Cadmiul se reduce la un potențial de semiundă de 0,63 volți în mediu de acid azotic.

Pentru determinare se poate utiliza aceeași soluție în care s-a efectuat analiza plumbului sau o probă de apă separată, dar prelucrată ca și în cazul plumbului (v. determinarea plumbului).

Cantitatea de cadmiu se evaluează prin comparare cu treapta polarografică obținută cu o soluție etalon de 0,02 g Cd/l (0,548 g nitrat de cadmiu tetrahidratat se dizolvă în 1000 ml apă distilată ; o cotă parte din soluție se diluează de 10 ori).

Metoda polarografică se utilizează mai rar din cauza unei sensibilități mai reduse în comparație cu metodele spectrofotometrice.

## BIBLIOGRAFIE


1. Evstifeev, M. M.; Kovalenko, P. N.: Elektrokhim. I Optich. Metody Analiza Sb., 1963, 78—81; C.A., 61, 444 c (1964).
2. Forster, W.; Zeitlin, H.: Anal. Chem., 38, 649—50 (1966).
3. Kentner, E.; Armitaga, D.; Zeitlin, H.: Anal. Chim. Acta, 45, 343—6 (1969).
4. Gafiţeanu, M.; Mărculescu, V.: Hidroteh. Gospodărirea Apelor, Meteorol., 13, 643—6 (1968).
5. Forster, W.; Forster, W.; Zeitlin, H.: Anal. Chim. Acta, 35, 42—53 (1966).
6. Wilson, A. L.: Proc. SAC Conf. Nottingam., 1965, 364—9, discussion 369—70; C.A., 65, 19841 c (1966).
7. Wilson, A. L.: Analyst, 93, 83—92 (1968).
8. Afghan, B. K.; Ryan, D. E.: Anal. Chim. Acta, 41, 167—70 (1968).
9. Dawes, C. A.; Tetlow, J. A.: Technicon Symp. 2nd, N. Y. London, 1965, 232—6 Pub. 1966).
10. Matueda, N.; Ikeoka, A.: Kogyo Yosui, 1970, p. 30; C.A., 73, 101902 h (1970).
11. Nevoral, V.; Okac, A.: Cesk. Farm., 17, 478—82 (1968); C.A., 70, 99502 v (1969).
12. Iones, J. L.; Eddy, R. D.: Anal. Chim. Acta, 43, 165—71 (1968).
13. Rampon, H.; Cuvelier, R.: Anal. Chim. Acta, 60, 226 (1972).
14. Prokhorova, G. V.; Vinogradova, E. N.; Grebneva, I. S.; Skobelkina, E. V.: Zh. Anal. Khim., 28, 123 (1973).
15. Miller, A.; Iohannes, E.: Eesli NSV Teaduste Akad. Toimelised. Funik. Mat. ja Tehnikateaduste Seer., 13, 421—6 (1964); C.A., 62, 13823 c (1965).
16. Forster, W.; Zeitlin, H.: Anal. Chim. Acta, 34, 211—24 (1966).
17. Fukai, R.; Huynh-Ngoc, L.; Vas, D.: Nature, 211, 726—7 (1966).
18. Krishnamoorthy, T. M.; Viswanathan, R.: Indian J. Chem., 6, 169—70 (1968); C.A., 69, 38667 k (1968).
19. Gafiţeanu, M.; Mărculescu, V.: Hidrotehnica, 15, 92—5 (1970); CA., 73, 28609 m (1970).
20. Kentner, E.; Zeitlin, H.: Anal. Chim. Acta, 49, 587—90 (1970).
21. Rozhanskaya, L. I.: Tr. Sevastopol'sk. Biol. St., Akad. Nauk. Ukr. SSR, 15, 503—11 (1964); C.A., 64, 4798 g (1966).
22. Motumizu, S.: Anal. Chim. Acta, 64, 217 (1973).
23. Benford, K.; Gilbert, M.; Jenkins, S. H.: Water Res., 1, 695—715 (1967).
24. Golobov, A. D.; Vakhrameeva, N. A.: Pochvovedenie, 1965, pp. 81—8; C.A., 62, 18831 d (1965).
25. Okak, A.; Nevoral, V.: Cesk. Farm., 19, 139 (1970); C.A., 73, 112809 (1970).
26. Oradovskii, S. G.: Khim. Protsessy Moryakh Okeanokh, Akad. Nauk. SSSR, 1966, 78—82; C.A., 67, 5597 t (1967).
27. Harvey, B. R.; Dutton, J. W. R.: Anal. Chim. Acta, 67, 377 (1973).
28. Krishnamoorthy, T. M.; Sastry, V. N.; Sarma, T. P.: Curr. Sci., 37, 660—1 (1968); C.A., 70, 40572 q (1969).
29. Lai, M. G.; Goya, H. A.: U. S., Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD 648485, avail. CFSTI, 20 pp. (1966); C.A., 68, 15986 d (1968).
31. Hickey, I. I.; Overbeck, C. I.: Anal. Chem., 38, 932—4 (1966).
32. Feldman, M. B.; Nakhshina, E. P.: Gidrobiol. Zh., Akad. Nauk. Ukr. SSR, 3, 86—8 (1967); C.A., 67, 93860 b (1967).
33. Bilikova, A.: Vodni Hospodarstvi, 15, 362—3; C.A., 64, 440 h (1966).
34. Sadilkova, M.: Mikrochim. Acta, 1968, 934—7.

35. Kish, P. P.; Zimomrya, I. I.: Zavod. Lab., 35, 541—3 (1969).
36. Evans, W. H.; Sayers, G. S.: Analyst (London), 97, 453 (1972).
37. Goldstein, G.; Maddox, W. L.; Kelley, M. T.: Anal. Chem., 46, 485 (1974).
38. Macchi, G.: J. Electronal. Chem., 9, 290—8 (1965).
39. Loveridge, B. A.; Owens, A. F.: At. Energy Res. Estab., A.E.R.E.-R-3945 (1962).
40. Burrell, D. C.; Wood, G. G.: Anal. Chim. Acta, 48, 45—9 (1969).
41. Goncharova, N. N.; Sambueva, A. S.: Tatarinova, N. A.; Shipitsyn, S. A.: Mikrochem. Biosfere Ikh Primem. Sel. Khoz. Med. Sib. Dal'nego Vostoka. Dokl. Sib. Knof., 2nd, 1964, 595—8 (1967); C.A., 70, 74987 u (1969).
42. Marshall, G. B.; Smith, A. C.: Analyst (London), 97, 447 (1972).
43. Kuyumdzhieva, T.: Khigiena, 8, 19—22 (1965) (Bulgaria); C.A., 63, 11167 e (1965).
44. Ashizawa, T.; Hosoya, K.: Bunseki Kagaku, 20, 1416 (1971); C.A., 76, 54041 b (1972).
45. Korkisch, J.; Dimitriadis, D.: Talanta, 20, 1295 (1973).
46. Mal'kov, E. M.; Kosyreva, V. G.; Fedoseeva, A. G.: Zavodsk. Lab., 31, 1327 (1965).
47. Mal'kov, E. M.; Kosyreva, V. G.; Fedoseeva, A. G.: Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzemn. Vod, 1967, 43—7; C.A., 69, 12842 p (1968).
48. Ishibashi, M.; Shigematsu, T.; Tabushi, M.; Nishikawa, Y.; Goda, S.: Nippon Kagaku Zasshi, 83, 295—8 (1962); C.A., 57, 10994 b (1957).
49. Yamamoto, Y.; Kumamaru, T.; Hayshi, Y.; Kanke, M.: Eisei Kagaku, 17, 251 (1971); C.A., 76, 49714 u (1972).
50. Utsumii, S.; Okutani, T.; Ozawa, T.: Bunseki Kagaku, 22, 1079 (1973); C.A., 80, 78090 a (1974).

## 3.14. DETERMINAREA CUPRULUI ȘI PLUMBULUI

Cuprul se găsește dispersat în soluri și este întîlnit foarte rar în apele dulci naturale, exceptînd cazurile în care metalul este introdus accidental.

Ca și zincul, cuprul este un element normal în compoziția materiei vii și din această cauză prezintă un mare interes biologic.

În cantități mari metalul este toxic, iar în cantități mici este indispensabil organismului.

Oxigenul, aciditatea și căldura sînt factorii care favorizează dizolvarea cuprului din conductele și instalațiile industriale și menajere și de aceea în unele ape cantitatea de cupru depășește anumite limite.

Peștii sînt sensibili la acest element, dar ei nu se intoxică ci mor asfixiați din cauza lipsei de oxigen consumat în reacțiile de descompunere a algelor, catalizate de cupru. Datorită reacției catalitice oxidante, vasele de cupru nu sînt recomandate pentru fierberea legumelor, întrucît are loc descompunerea unor principii active așa cum este acidul ascorbic.

Plumbul nu se găsește în apele naturale obișnuite, iar în unele ape minerale se poate decela numai pe cale spectrografică. Totuși, datorită poluării miniere sau industriale, în unele ape se pot întîlni concentrații sensibile de plumb. În plus, trebuie avut în vedere faptul că metalul se poate solubiliza din conductele de canalizare sau din vopseaua (miniu de plumb) folosită pentru protejarea interioară a unor rezervoare de apă dulce.

Apele bogate în acid carbonic liber sau în acizi minerali sînt foarte corozive pentru instalațiile de plumb și acest proces este cu atît mai intens cu cît instalațiile sînt mai noi. Acelaș efect coroziv îl au și apele bogate în materii organice, din cauza proceselor de nitrificare.

Plumbul nu este un constituent normal al organismului și de aceea, chiar în cantități mici este toxic. Pericolul este cu atît mai mare cu cît metalul nu se elimină din organism, ci se acumulează treptat producînd saturnismul și în final decesul.

O apă potabilă nu trebuie să conțină peste 10 g Pb/l.

## 3.14.1. CUPRUL

### 3.14.1.1. METODE COLORIMETRICE ȘI SPECTROFOTOMETRICE

Reactivii cei mai utilizați pentru determinarea colorimetrică sau spectrofotometrică a cuprului din ape sînt : oxalilhidrazida, dietilditicarbamații, neocuproina, o-toluidina și alții.

*Oxalildihidrazida-acetaldehida.* La *p*H 9, cuprul formează cu amestecul celor doi reactivi soluții colorate în violet care se fotometrează.

— Prepararea soluției 40% de acetaldehidă în apă. Ținînd cont de faptul că acetaldehida are punctul de fierbere scăzut (21°C) vasul în care se cîntărește 400 g acetaldehidă se închide ermetic și se răcește pe o baie cu ghiață. La fel, pe baie cu ghiață se răcește și un balon cotat de 1000 ml, care conține aproximativ 700 ml de apă distilată. După răcire, acetaldehida se toarnă treptat în balonul cotat și apoi volumul soluției se completează pînă la semn cu apă distilată.

— Prepararea soluției 2,5‰ de oxalilhidrazidă în apă. Într-un vas se dizolvă 146 g de oxalat de etil în 730 ml alcool etilic 95%. Într-un alt vas se dizolvă 128 g hidrat de hidrazină 50% în 320 ml alcool etilic 55%. Cele două soluții se amestecă într-un vas de 2 litri, se agită și se lasă în repaus, timp de 4 ore. Precipitatul de oxalilhidrazină se filtrează printr-o pîlnie Büchner și apoi se usucă la etuvă. Se reia precipitatul cu 1 litru de apă rece și se dizolvă prin aducerea aproape de punctul de fierbere. Se lasă să se răcească pentru a cristaliza oxalilhidrazida. Se filtrează și se efectuează o nouă cristalizare. Se filtrează și se usucă în etuvă la 110°C, timp de aproximativ 2 ore.

Se cîntăresc 2,5 g și se dizolvă prin încălzire în 1000 ml apă distilată.

— Prepararea soluției etalon, care conține 0,010 g Cu/l. În acest scop, se ia 1 g de cupru pur, se introduce într-un pahar de 250 ml. Se adaugă 5 ml $HNO_3$ ($d = 1{,}33$) și 4 ml de apă distilată. Se evaporă aproape de uscare, pentru a elimina excesul de acid, se reia reziduul cu 50 ml de apă distilată, se transferă într-un balon cotat de un litru și se aduce la semn cu apă distilată. O cotă parte din această soluție se diluează de 100 ori cu apă distilată.

Pentru trasarea curbei de etalonare, într-o serie de baloane cotate de 100 ml se pipetează între 0 și 10 ml soluție etalon de cupru. Apoi în fiecare balon se adaugă 40 ml de apă distilată ; 2,5 ml soluție de acid citric 50%, 8 ml soluție concentrată de amoniac, 10 ml soluție de acetaldehidă, 10 ml soluție de oxalilhidrazidă și apă distilată pînă la semn. Baloanele

cu soluție se păstrează la întuneric, timp de 30 minute și se măsoară absorbanța la 540 nm față de proba martor (în care s-au adăugat reactivii și apă și nu s-a adăugat cupru). Se construiește curba de etalonare, recînd în abscisă 0 ; 0,2 ; 0,4 ... 2,0 mg Cu/l corespunzător cu volumele de soluție etalon utilizate.

În vederea efectuării analizei, se iau 50 ml probă de apă într-un balon cotat de 100 ml, se prelucrează ca și soluțiile etalon, se examinează spectrofotometric la 540 nm și se raportează la curba de etalonare care dă direct conținutul de cupru, exprimat în mg/l.

Bertru [1] concentrează cuprul dintr-un litru de apă prin evaporare pînă la sec și descompune materia organică cu peroxid. Reziduul se reia cu acid clorhidric, se adaugă *oxalilhidrazidă* și se măsoară absorbanța soluției colorate în albastru-violet. Mg, Zn, Mn, Co și Mo nu interferă. Metoda este de 3 ori mai sensibilă față de cea cu dietilditiocarbamat.

Alți cercetători arată că metoda cu *oxalilhidrazidă* este selectivă [2], este mai bună decît metoda cu cupral [3] și se poate aplica și în mediu de acid acetic [4].

*Oxalilhidrazida* se poate utiliza și în amestec cu *propilaldehida* în soluție amoniacală de citrat de amoniu [5]. Complexul dintre cupru și reactivii respectivi se extrage în $CHCl_3$ și absorbanța se măsoară la 550 nm.

Rezultate bune la analiza spectrofotometrică a cuprului din ape se obțin și cu reactivul *monofeniloxaldihidrazidă* [6].

*Ditiocarbamații.* Cuprul formează cu ditiocarbamații complecși extractibili în solvenți organici care se fotometrează.

Un volum de 25 ml din proba de apă se introduce într-o pîlnie de separare și se tratează cu 10 ml soluție de EDTA-citrat (5 g EDTA și 20 g citrat de amoniu se dizolvă în 10 ml apă distilată și soluția se purifică prin extracții repetate cu porțiuni de 10—15 ml *dietilditiocarbamat de Na* 0,1% în $CCl_4$ pînă cînd ultima porțiune de extras rămîne incoloră).

La soluție se adaugă cîteva picături de indicator albastru de timol (0,1 g indicator se dizolvă prin încălzire în 4,3 ml NaOH 0,05N și 5 ml alcool etilic 90% și după dizolvare soluția se dilouează la 250 ml cu alcool etilic 90%) și amoniac pînă la o coloratie verde-albastră. Soluția se tratează cu 15 ml reactiv 0,1% în $CCl_4$, proaspăt preparată și se agită puternic 2 minute. După separarea stratelor, faza organică se filtrează prin vată de sticlă în cuvă și se fotometrează la 420 nm sau se compară cu o serie de soluții etalon, prelucrate ca mai sus și care conțin între 2 și 25 μg Cu/25 ml.

Bismutul și telurul deranjează determinarea cuprului prin metoda cu dietilditiocarbamat de sodiu. Pentru eliminarea acestor interferențe, după separarea stratelor, faza apoasă se îndepărtează iar faza organică se agită cu 10 ml NaOH 1N (purificat ca și soluția de EDTA-citrat). Se separă fazele și extractul se mai spală încă odată cu 10 ml soluție de NaOH 1N și în final cu 10 ml de apă deionizată, după care se fotometrează.

Metoda nu este suficient de comodă deoarece necesită apă deionizată (lipsită de cupru) atît pentru prepararea reactivilor și soluțiilor etalon, cît și pentru spălarea finală a vaselor de lucru.

Complexul dintre cupru și dietilditiocarbamat se poate extrage bine și în $CHCl_3$. Absorbanța se măsoară la 425 nm [7] sau la 435 nm [8].

Ultramicrocantități de cupru se determină din 400 ml probă de apă prin complexare cu *dietilditiocarbamat de cadmiu* și extracție în cloroform [9]. Prin adăugare de acid citric se elimină interferența fierului bivalent. Absorbanța se măsoară la 435 nm, iar legea Beer se verifică între 0 și 10 ppb de cupru.

Bougis [10] compară metodele de determinare a cuprului cu dietilditiocarmabat cu *2,2'-dichinolil* și ajunge la concluzia că prima metodă este mai aplicabilă pentru analiza apelor normale, iar a doua metodă, fiind mai specifică, este indicată la analiza apelor poluate.

*Dibenzilditiocarbamatul* a fost utilizat la analiza cuprului din apele de alimentare a cazanelor [11]. Limita de sensibilitate este de 0,3 g Cu/l.

*Neocuproina.* Din ape, după reducere cu clorhidrat de hidroxilamină, ionul Cu(I) se determină prin complexare cu neocuproina (2,9-dimetil-1, 10-fenantrolină).

Pentru determinare, un volum de 50 ml probă de analizat se introduce într-o pîlnie de separare. Se adaugă 5 ml clorhidrat de hidroxilamină și 10 ml soluție de citrat de sodiu 25% (purificat prin tratarea a 500 ml soluție cu 10 ml clorhidrat de hidroxilamină 10 ml soluție de neocuproină 0,1% și extracție cu 10 ml cloroform). După omogenizare prin agitare și aducerea pH-ului la valoarea 4,6 soluția se tratează cu 10 ml neocuproină 0,1% (în alcool metilic sau izopropilic). Se adaugă 20 ml cloroform, se agită timp de 1 minut și după separarea fazelor, stratul cloroformic se trece într-un balon cotat de 50 ml. Asupra stratului apos se mai efectuează o extracție cu 20 ml cloroform. Extractele cloroformice se reunesc și se completează la 50 ml cu cloroform. Se măsoară absorbanța la 457 nm și se raportează la o curbă de etalonare trasată cu soluții care conțin între 4 și 50 μg Cu/50 ml.

Metoda conduce la rezultate comparabile cu cele obținute cu ajutorul ditiocarbamaților [12].

*Cupral.* Inițial, se concentrează cuprul din ape cu ajutorul unui schimbător de ion puternic acid [13] și se eluează cu o soluție de $CaCl_2$ 5N. La eluat se adaugă cupral, se efectuează extracția în cloroform și se măsoară absorbanța la 425 nm. Sensibilitatea metodei este 0,001 mg Cu/l.

*Dodecahidro-1,2-dicarbaundecaborat de potasiu.* Complexul dintre cupru și reactiv se extrage în tributilfosfat sau metiletilcetonă și se fotometrează. Interferează numai argintul [14].

*Tiosemicarbazida.* În soluție acidă cuprul formează cu tiosemicarbazida un complex albastru stabil, care se examinează fotometric la 365 nm. În metodă interferă fierul trivalent [15].

*Zincon.* Se utilizează pentru determinarea simultană a zincului și cuprului din probe de apă [16]. Proba care conține pînă la 25 ug amestec de Zn și Pb se tamponează cu acid boric, clorură de potasiu și hidroxid de sodiu. Se adaugă zincon și după 5 minute se măsoară absorbanța, la 607 nm. Apoi se adaugă EDTA și după 2 minute se măsoară din nou absorbanța, la aceeași lungime de undă. Prima citire de absorbanță corespunde ambelor metale, iar ultima corespunde concentrației cuprului. Prin diferență rezultă zincul.

*P.A.R.* Reactivul 4-piridil-2-azorezorcinol formează cu cuprul un complex roșu intens, la *p*H 3,5—10,9 a cărui absorbanță se măsoară la 530 nm. Reacția s-a folosit pentru determinarea cuprului în apă de alimentare a

cazanelor [17]. Interferența fierului (III) se elimină prin adăugare de acid citric. Zincul formează un complex asemănător dar care nu absoarbe la aceeași lungime de undă.

*T.T.A.* Complexul format între Cu(II) și tenoiltrifluor-acetonă se extrage în ciclohexan la pH 5,5. Excesul de TTA din faza organică se elimină prin spălare cu NaOH în prezență de piridină care previne descompunerea chelatului prin alcalinizare. Se pot determina 0,1—1 μg Cu/ml prin măsurarea absorbanței la 340 nm [18].

*QAQH.* Cantități mici de cupru (0—10 ppb) din apa de mare se determină spectrofotometric cu quinoline-2-aldehide-2-quinolil-hidrazonă. Complexul se extrage în benzen și se examinează la 555 nm [19].

*MHATT.* La pH 4,5—7 cuprul formează un complex colorat cu 3-metil-5-hidroxi-5-(p-arabino-tetrahidroxibutil)-tiazolidin-2-tionă, care absoarbe maximum la 432 nm. Reacția se utilizează pentru determinarea spectrofotometrică a cuprului din ape [20].

*PHTTT.* Reactivul, asemănător cu MHATT cu deosebire că în loc de radicalul metil din poziția 3 conține radicalul propil, se adaugă la proba de apă și după 10 minute se măsoară absorbanța la 436 nm. Legea Beer se verifică pînă la 1 mg Cu/l [21].

*2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformazilbenzen.* O metodă pentru determinarea cuprului în apa din boilere se bazează pe formarea complexului cu reactivul amintit. Absorbanța se măsoară la 600 nm și legea Beer se verifică pînă la 50 ppb de cupru [22]. Cuprul se poate determina și cu un Analizator automat care utilizează aceeași reacție [23].

### 3.14.1.2. METODE FLUOROMETRICE ȘI CATALITICE

*Fluorexonul.* O parte alicotă din proba de apă se evaporă la sec, se reia cu acid clorhidric, se tamponează la pH 6 și se tratează cu fluorexon. Se așteaptă pînă apare o fluorescență persistentă și se examinează [24]. Se pot determina 0,05—0,5 μg Cu în 5—50 ml apă. Nu interferă Mn, Fe, Co și Ni.

*Lumocupferonul.* Cantități de ordinul a 0,2 μg Cu în 5—50 ml probă de apă se determină fluorometric cu lumocupferon [25]. Proba se evaporă pînă la uscare, se reia cu 2 picături de HCl 0,1N și apă se adaugă reactivul și se măsoară fluorescența. În metodă nu interferă 0,1 μg/ml de Fe, Co, Ni, Mn.

*Metodă catalitică.* Cuprul catalizează reacția de oxidare a reactivului *2,3-dimercaptopropanol* de către peroxid în mediu de NaOH 1M. Produsul de reacție este un precipitat alb. Ionii care precipită cu NaOH se elimină prin filtrare. Metoda este semicantitativă și permite determinarea a 0,06—1 ppm de cupru în apă potabilă [26].

Acțiunea catalitică a cuprului asupra reacției de oxidare a hidrochinonei cu perhidrol în prezența α, α-dipiridilului constituie o altă metodă de determinare a cuprului în prezența unui exces de fier de 100 ori mai mare [27].

### 3.14.1.3. ALTE METODE DE DETERMINARE

*Metode de determinare prin absorbție atomică.* Cuprul din apa de mare se complexează cu pirrolidin-ditiocarbamat de sodiu, se extrage în acetat de etil și se aspiră în flacără. Detecția limită este de 2,5 μg Cu/l [28].

Într-un procedeu asemănător [29], se potrivește *p*H-ul probei de apă la valoarea 3 cu acid clorhidric, se adaugă pirrolidin-ditiocarbamat de amoniu și după extracție în metilizobutilcetonă se aspiră în flacără. Sensibilitatea este de 0,2 ppb și precizia $\pm 10\%$.

Cummins și Woods [30] folosesc linia de rezonanță a cuprului 3248 Å și o flacără de aer-bioxid de carbon pentru determinarea prin absorbție atomică a cuprului din ape sărate, preparate artificial. Interferență slabă produc Na, Mg și $Cl_2$.

În ultimul timp, metoda spectrofotometrică de absorbție atomică fără flacără este tot mai frecvent utilizată [31, 32].

*Metode polarografice.* Proba de apă naturală se tratează cu HCl pînă se aduce la *p*H = 1 și cuprul se determină prin polarografiere cu undă patrată, în soluție tamponată cu $NH_4Cl$-$NH_4OH$ [33].

Cantități mici de cupru (1—20 ppb) se determină în apa din boilere [34]. Cuprul se concentrează pe o rășină schimbătoare de ioni, Dowex A-1 (forma $H^+$), se eluează cu soluție de KCl-$KNO_3$ și se determină prin polarografie de înaltă frecvență, la un potențial de 0,15 v. Cantitățile mici de impurități din apa de boilere nu interferă în determinare.

Metoda polarografică în curent alternativ dă posibilitatea determinării diferitelor forme de cupru din apele sărate [35].

Concentrații de cupru mai mari de 2 ppb din apa potabilă se pot determina prin metoda polarografică cu undă patrată [36].

*Metode potențiometrice.* Utilizînd metoda ediționării standard, cuprul se determină în ape cu ajutorul electrozilor ioni selectivi [37, 38].

*Metode de determinare prin activare.* Leddicotte [39] utilizează analiza prin activare cu neutroni pentru determinarea cuprului și a altor elemente din apă. După iradierea probei se folosesc 2 procedee diferite : primul, o măsurare nedestructivă a radioactivității probei cu ajutorul spectrometriei de γ-scintilație și al doilea, o schemă de separare a radionuclidelor în 6 grupe și măsurarea radioactivității fiecărui grup. Pentru obținerea de rezultate cantitative se face uz de ediționarea standard.

Cuprul se poate determina în apa naturală prin utilizarea reacției $^{63}Cu$ (n, γ)$^{64}Cu$. Sodiul$^{24}$ interferă puternic și din această cauză este necesară o separare radiochimică [40]. Cuprul se precipită inițial ca sulfură și apoi se trece în sulfocianură. În comparație cu metodele chimice, analiza prin activare comportă erori de pînă la 7,2%.

Metoda prin activare este capabilă să determine ppb de Cu și $Cl_2$ în apa de înaltă puritate [41].

*Alte cercetări.* Identificarea cuprului în probe de apă se poate face prin teste de spot electrografice [42].

Concentrații de cupru de ordinul $4 \cdot 10^{-7}\%$ în apa demineralizată se pot determina prin voltametrie anodică „stripping" [43].

În vederea determinării cuprului din ape termale, metalul se complexează mai întîi cu pirofosfat în soluție amoniacală și apoi se separă cu ajutorul rășinii Dowex 50-X8 [44]. În felul acesta se recuperează 99% din cantitatea de cupru.

## 3.14.2. PLUMBUL

Pentru determinarea plumbului din ape se utilizează metode optice de absorbție și metode polarografice.

### 3.14.2.1. METODE COLORIMETRICE ȘI SPECTROFOTOMETRICE

*Ditizona.* În mediu amoniacal (*p*H 8-10) plumbul formează cu ditizona (difenil-tiocarbazona) un complex, în raportul 1 : 2, de culoare roșie care se examinează spectrofotometric la 510 nm, după extracție în cloroform sau tetraclorură de carbon.

Metoda necesită unele precauțiuni privind spălarea sticlăriei de lucru și purificarea reactivilor.

*Vasele de sticlă.* Trebuie să fie din Pyrex. Acestea se spală cu o soluție caldă de acid azotic diluat, apoi cu apă lipsită de plumb, se usucă la etuvă și se astupă cu dopuri rodate. Controlul purității vaselor se efectuează astfel : Se iau 10 ml apă lipsită de plumb, se adaugă 2 ml soluție de KCN 10% și 1 ml soluție de ditizonă 0,005% și se agită. Vasele sînt bine spălate dacă nu apare nici o coloratie roșie.

*Reactivi.* Toți reactivi trebuiesc controlați pentru a nu conține cantități mici de plumb.

— Apa bidistilată lipsită de plumb. Se redistilă apa distilată într-un aparat Pyrex și se păstrează în vase din sticlă Pyrex. Această apă care nu trebuie să conțină mai mult de 1 μg Pb/l se utilizează pentru dozare, pentru curba de etalonare, pentru spălarea finală a vaselor de sticlă și pentru prepararea reactivilor.

— Soluție de ditizonă 0,005% în cloroform. 50 mg de ditizonă pură se introduce într-un balon cotat de 1000 ml. Se adaugă 500 ml de cloroform pur, se agită pentru dizolvarea ditizonei și se completează la semn cu cloroform. Soluția se păstrează la 4°C și la întuneric. Prin diluare de 5 ori cu cloroform se prepară și o *soluție de ditizonă 0,001%* (200 ml soluție 0,005% se aduce la balon cotat de 1000 ml cu cloroform).

— Soluție concentrată de amoniac. Dacă reactivul conține mai mult de 1—2 μg Pb/l, se distilă prinzînd amoniacul în apă bidistilată răcită pînă la saturare.

— Soluție amoniacală de cianură de potasiu 2%. Se dizolvă 40 g de cianură în 80 ml de apă bidistilată. Soluția se agită de mai multe ori cu porțiuni de 10 ml ditizonă 0,005% pînă cînd ultimul extras rămîne verde. Se aruncă stratele organice și se spală faza apoasă cu cloroform pentru a elimina orice tentă de coloratie. La soluția de cianură se adaugă 1160 ml soluție concentrată de amoniac pur și se aduce cu apă bidistilată la 2 litri. Se păstrează într-un flacon Pyrex închis cu dop rodat.

— Soluție de clorhidrat de hidroxilamină 20%. Se dizolvă 20 g de reactiv pur în 100 ml apă bidistilată.

— Soluție de citrat de sodiu 10%. O cantitate de 10 g citrat de sodiu bihidrat se aduce cu apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml. Soluția se purifică prin agitare cu cîte 10 ml ditizonă 0,005% pînă cînd ultimul extract rămîne verde. Faza apoasă se spală apoi cu cloroform pentru a elimina urmele de ditizonă.

— Soluție etalon de Pb de 0,010 g Pb/l. Se cîntăresc 0,1598 g azotat de plumb deshidratat la 110°C și într-un balon cotat cu 500 ml acid azotic n/100. Această soluție conține 0,2 g Pb/l. O cotă parte din soluție se diluează de 20 de ori, în momentul utilizării, pentru a obține soluția cu concentrație 0,010 g Pb/l.

— Alți reactivi : cloroform pur, acid clorhidric $^n/_2$, acid azotic n/100 albastru de bromtimol 0,04%.

*Trasarea curbei de etalonare.* Într-o serie de pahare se introduc între 0 și 5 ml soluție etalon care conține 0,010 g Pb/l și se completează cu apă bidistilată pînă la 100 ml. Se adaugă 1 ml HCl $^1/_2$, se aduc paharele la fierbere și se țin pe sită pînă ce volumul soluțiilor ajunge la aproximativ 40 ml. Se adaugă 10 ml soluție de citrat de sodiu 10% și 2 ml soluție concentrată de amoniac. Amestecurile se omogenizează prin agitare și se transferă în pîlnii de separare de 125 ml în care se află 5 ml soluție de ditizonă 0,005%. După agitare puternică, timp de un minut, se decantează fazele cloroformice în altă serie de pîlnii de separare. Operația de extracție se repetă pînă cînd faza cloroformică rămîne colorată în verde clar. Extractele cloroformice reunite se tratează cu 25 ml soluție de acid azotic $^n/100$, se agită timp de un minut și se decantează faza cloroformică. La fazele apoase se adaugă 5 ml clorhidrat de hidroxilamină 20%, 5 ml soluție amoniacală de cianură de potasiu 2% și 20 ml soluție de ditizonă 0,001%. Se agită puternic, timp de un minut, se lasă să se separe fazele și se decantează fazele cloroformice care se examinează la 510 nm față de proba martor. Se trasează curba de etalonare.

*Analiza probei de apă.* Se ia un volum din proba de apă, care conține 0,010—0,050 mg Pb, se tratează cu 1 ml HCl $^n/_2$ și se evaporă pînă la aproximativ 40 ml. Apoi se prelucrează ca și soluțiile etalon, se măsoară absorbanța la 510 nm și se raportează la curba de etalonare.

Absorbanța complexului dintre plumb și ditizonă se măsoară și la 520 nm [45].

Plumbul se poate determina cu ditizonă și printr-o metodă indirectă [46]. Un volum de un litru probă de apă se trece prin rășina Dowex 50W (forma sodică). Plumbul se eluează cu clorură de calciu și se extrage cu ditizonă în cloroform. Extractul de ditizonat de plumb se descompune cu HCl și se măsoară intensitatea culorii verzi a ditizonei. Astfel, se pot determina 0,001—0,1 mg Pb/l.

*Arsazen.* O probă alicotă de apă se tratează cu HCl în prezență de Roșu de Congo. Se adaugă acid sulfosalicilic și tiouree pentru eliminarea interferenților. După tamponare cu $NH_4Cl$-$NH_4OH$, proba se extrage cu arsazen în alcool butilic și culoarea se compară cu standarde care conțin 0,5—10 μg Pb [47].

Din apele pure și mineralizate, plumbul se extrage cu o soluție de ditizonă în $CCl_4$ și se reextrage în faza apoasă cu HCl. Se adaugă ferocianură de potasiu, tetraborat de sodiu și *sulfarsazen*. După 30 minute se

măsoară absorbanța [48]. Bioxidul de carbon interferă dar se elimină inițial cu HCl.

*Plumbonul.* Reactivul permite determinarea spectrofotometrică a unor cantități mici (0,01 mg) de plumb din ape [49]. În metodă interferă mari cantități de fier și molibden și 20μg Cu/l.

### 3.14.2.2. METODE SPECTROFOTOMETRICE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

Un volum de 25—250 ml probă de apă, care conține 1—10μg Pb se tratează cu 4 ml soluție apoasă saturată de KI. Se adaugă HCl concentrat (5% față de volumul probei), se efectuează extracția plumbului în metilizopropilcetonă și se măsoară absorbția extractului la 2170 Å [50].

Atunci cînd plumbul se află în concentrații de 0,003—0,5 mg/l, după acidulare cu HCl, este necesară chelatizarea cu PPDC și extracția în izopropilacetonă. Extractul se aspiră în flacăra de aer-acetilenă [51].

Însă pentru concentrații mari de plumb (0,3—3 mg/l), după acidulare cu HCl, nu mai este necesară extracția ci proba se aspiră direct în flacără de aer-propan [51].

Determinarea spectrofotometrică a plumbului prin absorbție atomică se poate efectua și într-un sistem computerizat [52].

### 3.14.2.3. METODE POLAROGRAFICE

În mediu de acid azotic plumbul se polarografiază la un potențial de semiundă de 0,45 volți.

Într-un balon Kjeldahl se introduc 200 ml probă de apă și 5 ml acid azotic pur. Soluția se aduce la fierbere și se evaporă pînă rămîn aproximativ 10 ml. Apoi se lasă în repaus pentru răcire.

Avînd în vedere faptul că fierul deranjează determinarea polarografică a plumbului trebuie să se știe mai înainte dacă apa care se analizează este sau nu este feruginoasă.

Pentru apa care *nu este feruginoasă*, după răcire soluția se trece într-o capsulă din sticlă Pyrex spălînd balonul Kjeldahl cu 10 ml de apă distilată, care se trece în capsulă. Se evaporă pe baie de apă la sec, reziduul se reia cu 5 ml acid azotic 2% și soluția se trece într-o celulă electrolitică, în vederea polarografierii.

Cînd apa de analizat *este feruginoasă*, plumbul trebuie separat de fier prin metoda cu ditizonă. Pentru aceasta se adaugă în balonul Kjeldahl 10 ml citrat de amoniu 25% (100 ml citrat 25% se aduce la *p*H 8—9 cu amoniac și se extrage de mai multe ori cu cîte 20 ml soluție cloroformică de ditizonă cu concentrația 60 mg/l pînă cînd ultimul extract are culoarea verde clar) și 10 ml acetat de amoniu 25% (purificat ca și citratul). Soluția se încălzește pînă la fierbere și apoi se lasă în repaus pentru răcire. Conținutul balonului Kjeldahl se transferă într-o pîlnie de separare spălînd balonul cu cîțiva ml soluție de amoniac 25%. Se potrivește *p*H-ul la valoarea 8—9 cu amoniac și se tratează cu 8 ml KCN 2%, 5 picături de hidroxilamină 20% și 5—6 ml soluție cloroformică de ditizonă cu concentrația 60 mg/l (se preferă prepararea unei soluții cu concentrația de 3—4% de ditizonă, care se păstrează la ghiață și care se diluează în momentul utilizării). Se agită energic. În funcție de concentrația plumbului extrac-

tul se colorează de la verde la roşu. Se decantează faza cloroformică într-un mic vas conic care conţine 5 ml $HNO_3$ $^n/_6$, se închide şi se agită. Soluţia reia culoarea verde. Se decantează faza apoasă într-o celulă polarografică.

La soluţia din celula polarografică se adaugă 1 ml soluţie de blanose 0,1%. Se trece un curent de azot, timp de 10 minute, pentru omogenizare şi deoxigenare şi se polarografiază între 0,3—0,6 volţi.

Apoi se adaugă în celulă o cantitate cunoscută de soluţie de Pb(II) de 0,02 g/l. Se trece un curent de azot, timp de 5 minute şi se polarografiază din nou, în aceleaşi condiţii ca cele arătate mai sus.

Notînd cu *h* înălţimea treptei polarografice, obţinută înainte de adăugarea volumului cunoscut de soluţie etalon şi cu *H* înălţimea treptei polarografice după adăugarea soluţiei etalon de plumb, diferenţa *H-h* corespunde cantităţii de plumb *m* introduse.

Dar cum prima diluţie *V* este de 6 ml, iar a doua diluţie *V'* este de 6 ml + volumul de soluţie etalon adăugat, atunci

$$H' = \frac{H \times V'}{V}$$

Pentru proba de 200 ml luată în analiză cantitatea de plumb se calculează cu formula :

$$X = \frac{m \times h}{H' - h}$$

Metoda permite determinarea a cel mai puţin 50 μg $Pb^{2+}$/l.

Înaintea determinării polarografice, plumbul din apa de canal se coprecipită cu fosfat de zinc. După filtrare prin creuzet de sticlă, precipitatul se dizolvă în $HNO_3$ diluat la cald şi plumbul se măsoară la —0,25—0,70 v [53].

Se pot utiliza şi alte variante ale metodei polarografice pentru determinarea plumbului din ape.

*Polarografia cu undă patrată* dă posibilitatea determinării a 8 ppb de plumb după o preconcentrare a probei de apă [54]. În absenţa substanţelor organice care interferă, proba se analizează direct după adăugarea electrolitului $NaClO_4$+NaF şi potrivirea pH-ului la voarea 3. În prezenţa substanţelor organice, proba de apă se evaporă cu $HNO_3$ + $HClO_4$ pînă fumegă intens şi apoi se analizează.

*Polarografia „stripping" anodică.* Metoda foloseşte un electrod staţionar cu filtru de mercur şi dă posibilitatea determinării a 0,001—0,01 mg Pb în apa de izvor [55]. Interferenţa detergenţilor se elimină cu apă oxigenată, iar a fierului cu acid ascorbic.

Pe acelaşi principiu funcţionează şi un operator rotatoriu polarografic automat [56] pentru determinarea a $2 \cdot 10^{-6}$M de plumb din apă. Proba se tratează cu HCl 0,1N, gelatină 0,01%, se deaerează cu un curent de azot, se trece în celulă şi se polarografiază.

*Voltametrie stripping catodică.* Metoda dă posibilitatea determinării plumbului în concentraţii de ppb [57].

*Oscilopolarografia deferenţială.* Metoda se utilizează pentru determinarea unor cantităţi mici de plumb ($10^{-7}$M) din apă. Mediul de analiză

preferat este un amestec de acid tartric 0,1M, acetat de amoniu 0,5M și pH-ul adus la valoarea 5 cu acid azotic [58].

Pentru determinarea plumbului din apa potabilă s-au comparat trei metode : polarografia cu picătură suspendată, oscilopolarografia diferențială și *polarografia vibratorie*. Autorii [59] au ajuns la concluzia că ultima metodă este cea mai bună.

Aprecieri critice asupra determinării plumbului prin palorografia inversă aparțin chimiștilor români Armeanu și Hornar [60].

## BIBLIOGRAFIE


1. Bortru, G. : Bull. Soc. Sci. Bretagne, 42, 61—5 (1967) ; C.A., 69, 5115 a (1968).
2. Billikova, A. ; Billik, V. : Vodni Hospodarstvi, 13, 437—8 (1963) ; C.A., 60, 10366 c (1964).
3. Billikova, A. ; Billik, V. : Ibid., 15, 214—15 ; C.A., 64, 440 b (1966).
4. Golubovic, V. ; Ivanovic, M. : Tehnika (Belgrad), 23, 1790—1 (1968) ; C.A., 70, 50371 n (1969).
5. Capelle, R. : Chim. Anal. (Paris), 48, 498—504 (1966) ; C.A., 66, 31981 h (1967).
6. Comte, A. ; Ducluzeaux, F. ; Boucherle, A. ; Badinand, A. : Bull. Trav. Soc. Pharm. Lyon, 6, 55—60 (1962) ; C.A., 59, 11100 c (1963).
7. Hluchan, E. ; Mayer, I. ; Abel. E. : Fortscher. Wasserchem. Ihrer. Grenzgeb, 2, 248—52 (1965) ; C.A., 68, 16003 t (1968).
8. Soares, M. I. V. ; Goncalves, E. V. N. : Rev. Port. Quim., 8, 214—16 (1966) ; C.A., 68, 62529 s (1968).
9. Sono, K. ; Mitsukami, Y. ; Nakashima, T. ; Watanabe, H. : Bunseki Kagaku, 14, 1127—33 (1965) ; C.A., 64, 19192 h (1966).
10. Bougis, P. J. : Conseil, Conseil Perm. Intern. Exploration Mer., 28, 171—4 (1963) ; C.A., 60, 10386 b (1964).
11. Wilson, A. L. : Analyst, 87, 884—94 (1962).
12. Hissel, I. ; Cadot-Deithier, M. : Tribune CEBEDAU, 15, 549—54 (1962) ; C.A., 58, 9956 g (1963).
13. Pavlik, M., Chem. Prumysl, 15, 365—6 (1965) (Czech.) ; C.A., 63, 6716 h (1965).
14. Nabivanets, B. I. ; Stanko, V. I. ; Truba. N. A. ; Bratsev, V. A. : Zh. Anal. Khim., 28, 897 (1973).
15. Morimoto, M. ; Hirakoba, A. : Bunseki Kagaku, 14, 1058—61 (1965) ; C.A., 64, 9431 e (1966).
16. Knight, A. G. : Proc. Soc. Water Treat. Exam., 15, 159—60 (1966).
17. Von Oppel, Ch. ; Weingaertner, W. : Mitt.Ver. Grosskesselbesitzer. 48. 357—8 (1968) ; C.A., 70, 40584 v (1969).
18. Akaiawa, H. ; Kawamoto, H. ; Abe, M. : Bull. Chem. Soc. Japan, 44. 117 (1971) ; C.A., 74, 712671 (1971).
19. Abraham, J. ; Winpe, M. ; Ryan, D. E. : Anal. Chim. Acta, 48, 431—2 (1969).
20. Corbett, J. A. : Talanta, 13, 1089—96 (1966).
21. Stiff. M. J. : Analyst (London). 97. 146 (1972).
22. Tanno, K. : Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 1200—3 (1964) ; C.A., 61, 13044 g (1964).
23. Ibid., pag. 1203—7 (1964) ; C.A., 61, 13044 h (1964).
24. Kreingold, S. U. ; Bozhevolnov, E. A. : Metody Analiza Khim. Reaktivov i Preparatov, Gos. Kom. Sov. Min. SSSR po Khim., 4, 100—7 (1962) ; C.A., 61, 2468 a (1964).

25. Bozhevolnov, E. A.; Kreingold, S. U.: ibid., p. 96—9 (1962); C.A., 58, 13129 a (1963).
26. Casassa, E.: Chim. Anal. (Paris), 47, 419—25 (1965) (Fr.); C.A., 63, 17130 h (1965).
27. Dolmanova, I. F.; Poddubienko, V. P.; Peshkova, V. M.: Zh. Anal. Khim. 28, 592 (1973).
28. Magee, J. R.; Rahman, A. K. M.: Talanta, 12, 409—16 (1965).
29. Brooks, R. R.; Presley, B. J., Kaplan, I. R., Anal. Chim. Acta, 38, 321—6 (1967).
30. Fishman, M. J.; Midgett, M. R.: Advan. Chem., 73, 230—5 (1968).
31. Muzzarelli, R. A. A.; Rocchetti, R.: Anal. Chim. Acta, 69, 35 (1974).
32. Fairless, C.; Bard, A. J.: Anal. Chem., 45, 2289 (1973).
33. Hanya, T.; Naka, K.: Suishitsu Odaky Kenkyu, 4, 76—87 (1967); C.A., 69, 21820 g (1968).
34. Mizuno, T.; Hasegawa, Y.; Takagi, S.: Kogyo Kagaku Zasshi, 73, 502—5 (1970); C.A., 73, 38401 b (1970).
35. Odier, M.; Plichon, V.: Anal. Chim. Acta, 55, 209 (1971).
36. Novosel, B.; Buchanan, E. B., Jr.: Fresenius Z. Anal. Chem., 262, 100 (1972).
37. Smith, M. J.; Manahan, S. E.: Anal. Chem., 45, 836 (1973).
38. Jasinski, R.; Trachtenberg, I.; Andrychuk, A.: Anal. Chem., 46, 364 (1974).
39. Leddicotte, G. W.: AEC Accession No. 33248. Rept. No. AED-CONF-65-342-2, avail Gmelin, 17, pp. (1966); C.A., 66, 68778 c (1967).
40. Abdullaev, A. A.; Khamidova, R.; Zhuk, L. I.; Khatmov, Sh.: Izv. Akad. Nauk. Uzb. SSR, Ser. Fiz.-Mat. Nauk, 13, 75—6 (1969); C.A., 72, 24448 q (1970).
41. Giambastiani, R.; Filho, I. G. da S.; Lima, F. W.: Publ. I.E.A. (Inst. Energia At.) (Brazil), No. 97, 13 pp (1965) (Engl.); C.A., 65, 486 e (1966).
42. Snow, E. A.: J. New Engl. Water Works Assoc., 74, 250—8 (1960).
43. Baletskaya, L. G.; Zakharov, M. S.; Lelchuk, Kh. A.; Pichugina, V. M.: Izv. Tomsk. Politekh. Inst., 164, 244—8 (1967); C.A., 71, 35668 s (1969).
44. Nishiido, T.: Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 3017—18 (1969); C.A., 72, 24456 r (1970).
45. Waroquier, R. L.: Allgem. Prakt. Chem., 18, 68—9 (1967); C.A., 67, 36300 v (1967).
46. Pavlik, M.; Jelinkova, M.: Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze, Technol. Vody, 13, 107—16 (1968); C.A., 70, 70967 q (1969).
47. Lukin, A. M.; Chernaya, L. S.; Petrova, G. S.; Sosnina, A. I.: Zavodsk. Lab., 28, 398—401 (1962); C.A., 58, 2838 f (1963).
48. Markova, A. L.: Zh. Analit. Khim., 17, 952—4 (1962).
49. Kyuregyan, E. A.: Izv. Akad. Nauk. Arm. SSSR, Geol. i Geogr. Nauki, 16, 163—6 (1963); C.A., 60, 3070 h (1964).
50. Chakrabarti, C. L.; Robinson, J. W.; West, P. W.: Anal. Chim. Acta, 34, 269—77 (1966).
51. Kisfaludi, G.; Henry, C.; Jourdain, J. L.: Chim. Anal. (Paris), 53, 388 (1971).
52. Aldous, K. M.; Mitchell, D. G.; Ryan, F. J.: Anal. Chem., 45, 1990 (1973).
53. Spasojevic, B. D.; Jovanovic, D. A.: Acta Pharm. Jugoslav., 21, 103 (1971); C.A., 76, 37273 m (1972).
54. Buchanan, E. B., Jr.; Schroeder, T. D.; Novosel, B.: Anal. Chem., 42, 370—3 (1970).
55. Polyakov, V. A.; Nechaeva, T. P.: Novye Metody Anal. Khim. Sostava Podzemn. Vod., 1967, 89—99; C.A., 69, 21822 j (1968).
56. Ito, M.; Musha, S.: Kokyo Kagaku Zasshi, 67, 1807—10 (1964); C.A., 62, 8831 h (1965).
57. Kinard, J. T.; Propst, R. C.: Anal. Chem., 46, 1106 (1974).

58. Nangniot, P. : Chim. Anal. (Paris), 47, 592—5 (1965) (Fr.) ; C.A., 64, 11751 q (1966).
59. Devaleriola, M. ; Nangniot, P. : Talanta, 15, 759—61 (1968).
60. Armeanu, V. ; Hornar, S. : Ind. Aliment. (București), 23, 503 (1972).

## 3.15. DETERMINAREA VANADIULUI, MOLIBDENULUI, WOLFRAMULUI ȘI URANIULUI

Vanadiul, destul de răspîndit în litosferă, joacă un rol biochimic important. Se pare că metalul acționează ca și molibdenul în sensul că ajută procesele de calcifiere ale sistemului osos.

În America s-a constatat că apa potabilă care conține urme de vanadiu are un efect inhibator asupra biosintezei colesterolului, adică face ca afecțiunile cardio-vasculare să fie mai puțin frecvente.

Pe de altă parte, în concentrații sensibile, vanadiul manifestă aceeași toxicitate pentru organismul omenesc ca și arsenul.

Urme de molibden se găsesc atît în țesuturile vegetale cît și în cele animale. Cercetările au arătat că molibdenul favorizează activitatea de fixare a azotului de către bacterii (azobacter) și deci este un element necesar în fertilizarea solurilor. Deși se știe că molibdenul este mai puțin toxic decît vanadiul, totuși nu s-au efectuat studii detaliate privind influența acestui element asupra organismului omenesc. S-au observat intoxicații ale turmelor de oi și vaci de pe unele pășuni din Anglia și Canada, situate în regiuni cu soluri alcaline și calcaroase, caracterizate prin conținuturi sensibile de molibden. Cauza acestor îmbolnăviri rezidă în antagonismul care se manifestă între conținuturile mici de cupru și molibden. Atunci cînd animalele sînt hrănite cu furaje care conțin 6—10 ppm de molibden (raportat la materie deshidratată) în loc de concentrația normală de 2 ppm, scade conținutul de cupru din sîngele și ficatul acestora, rezultînd îmbolnăviri grave. Adică, molibdenul împiedică asimilația cuprului de către organism. Eliminarea unor asemenea maladii are loc prin adăugare în furaje a unor proporții mai mari de cupru sau chiar de sulfați (gips) care împiedică fixarea molibdenului. Aceleași efecte se pot produce cînd în ape există anumite proporții între Mo, Cu și $SO_4^{2-}$

### 3.15.1. VANADIUL

Vanadiul se concentrează din apă pe rășina bazică EDE-10P și se eluează cu HCl 1N (1). Alte elemente din apele reziduale ca : Mg, Ca, Cu, Mn, Al, Fe, P, Ti și Si nu se reține pe forma $Cl^-$ a rășinii amintite și astfel se poate efectua și o bună separare a vanadiului.

#### 3.15.1.1. METODE SPECTROFOTOMETRICE

*Acid fosforic și acid wolframic.* Formează cu vanadiul un complex galben care se examinează la 450 nm sau pe filtru albastru al unui fotocolorimetru.

*Prepararea soluției etalon.* Se cîntăresc la balanța analitică 1,785 g pentoxid de vanadiu anhidru, se transferă într-un balon cotat de 1000 ml cu 50 ml apă distilată și se adaugă aproximativ 5 ml soluție concentrată de hidroxid de sodiu. După dizolvarea oxidului de vanadiu, excesul de NaOH se neutralizează cu $H_2SO_4$. Se lasă să se răcească și apoi se completează pînă la semn cu apă distilată. 10 ml din această soluție se diluează într-un alt balon de un litru cu apă distilată. Soluția rezultată va avea concentrația de 0,01 g V/l.

*Stabilirea curbei de etalonare.* Într-o serie de eprubete gradate se introduc între 0 și 8 ml soluție cu concentrația 0,01 g V/l. Se completează cu apă distilată pînă la 8,5 ml. În fiecare eprubetă se adaugă 0,5 ml $HNO_3$ concentrat ; 0,5 ml $H_3PO_4$ concentrat și 0,5 ml soluție de wolframat de sodiu bihidratat 50%. Conținutul eprubetelor se încălzește pînă la fierbere și se fierbe exact 15 secunde, după care se răcește și se completează la 10 ml cu apă distilată. Se măsoară absorbanța la 450 nm față de proba martor (tratată la fel dar în care nu s-a adăugat vanadiu) și se trasează curba de etalonare, trecînd în abscisă 0, 5, 10 ... 80 μg V/10 ml.

*Modul de lucru.* Se evaporă un anumit volum $V$ din proba de apă pînă la sec, ales în așa fel încît să se obțină un reziduu de 0,5—1 g. Reziduul se reia cu 5 ml $HNO_3$ concentrat și cu 2 picături de HCl concentrat. Soluția se fierbe pentru a concentra și insolubiliza silicea. Se reia cu 5 ml apă distilată și se centrifughează. Se decantează soluția limpede și se precipită calciul în mediu acetic ($pH = 4$) cu 1 ml soluție saturată de oxalat de amoniu. Se decantează soluția într-o capsulă mică, se evaporă și se încălzește pentru descompunerea sărurilor de amoniu. Se reia cu 5 ml apă acidulată cu $HNO_3$, se transferă într-o eprubetă gradată de 10 ml, spălînd capsula de 2 ori cu cîte 2 ml de apă distilată. Se potrivește volumul la 10 ml cu apă distilată.

În continuare, se iau 2 eprubete gradate și în fiecare se transferă cîte 4 ml din soluția anterioară. Într-una din eprubete (A) se adaugă 5 ml apă distilată, 0,5 ml $HNO_3$ concentrat și 0,5 ml $H_3PO_4$ pur. În eprubeta a doua (B) se adaugă 4,5 ml apă distilată ; 0,5 ml $HNO_3$ concentrat ; 0,5 ml $H_3PO_4$ concentrat și 0,5 ml wolframat de sodiu bihidratat 50%. Ambele eprubete se aduc la fierbere și se fierb exact 15 secunde. După răcire, se potrivește cu apă distilată volumul la 10 ml. Se examinează absorbanța soluției din eprubeta (B) față de soluția din eprubeta (A) și se raportează la graficul de etalonare.

*Observație.* Absorbanța soluțiilor se măsoară în cel mult o oră de la efectuarea reacțiilor și pentru fiecare serie de determinări se va trasa curba de etalonare. Sensibilitatea metodei este de 2μg V pe proba de apă.

*PAR.* Vanadiul din ape sărate se chelatizează cu PAR, se extrage cu cloroform și se măsoară fotometric. Turbiditatea extractului se elimină prin spălare cu soluție de NaCl.

Interferența se elimină cu KCN și CyDTA [2] sau prin reținerea vanadiului pe Dowex 1-tiocianat [3].

*8-Hidroxichinolina.* Vanadiul se coprecipită din 500—1000 ml apă potabilă cu $Fe(OH)_3$ [4]. După filtrare și calcinare, reziduul se topește cu $Na_2CO_3$ și vanadiul se extrage cu apă fierbinte. Apoi se completează cu oxină, se extrage în $CHCl_3$ și se compară cu standarde.

*N-benzoil-N-fenil-hidroxilamina.* Din apa oceanică, vanadiul se concentrează prin coprecipitare cu $Fe(OH)_3$ și cu $NH_4OH$. După separarea precipitatului, se dizolvă în HCl și se tratează cu $H_2SO_4$. Soluția se evaporă pe baie de apă și apoi pe baie de nisip pînă la apariția vaporilor albi de $SO_2$. Reziduul se reia cu apă distilată și se adaugă o soluție de $KMnO_4$. Vanadiul se complexează cu N-benzoil-N-fenil-hidroxilamină, se extrage în cloroform și se măsoară absorbanța fazei organice la 530 nm [5].

*Diaminobenzidină.* Un volum de 3 litri din diferite tipuri de apă se aduce la *p*H 4—7,5 și vanadiul se coprecipită cu $Fe(OH)_3$. Precipitatul se dizolvă și se trece printr-o coloană cu rășină Zeo-Karb 225. Vanadiul se eluează de pe rășină cu apă oxigenată 0,3% în timp ce fierul și elementele interferente rămîn pe coloană. În eluat vanadiul se complexează cu diaminobenzidină și se determină spectrofotometric [6].

*Sulfonazo.* Proba de apă se aduce la *p*H 4,4—4,6 și vanadiul se complexează cu sulfonazo. Compusul de culoare albastră care apare se fotometrează la 620—640 nm [7]. Interferențele se elimină prin adăugare de fluorură de sodiu și tioureе. Metoda permite determinarea a cel mai puțin 0,05 ug V/5 ml apă.

*Xylenolorange.* O probă de apă, care conține 2—20 μg V și maximum 170 miliechivalenți din alți cationi, se aduce la *p*H 1—2. După eliminarea $CO_2$ prin fierbere, soluția se trece printr-o rășină polistirenică cationică [8] și vanadiul se eluează cu apă oxigenată. La eluat se adaugă o soluție de $NaNO_3$ și se evaporă pînă la uscare într-un creuzet de teflon. Reziduul se dizolvă în apă caldă, se tamponează la *p*H = 4 și se tratează cu xilenolorange. Absorbanța soluției se măsoară la 570 nm.

*Determinări catalitice.* Vanadiul se determină din ape naturale pe baza efectului catalitic asupra vitezei de oxidare a *acidului galic* de către *persulfat* în mediu acid [9]. Absorbanța produsului de oxidare se măsoară la 415 nm. Metoda permite determinarea a 0,1—8,0 μg V/l cu o deviere standard de sub 0,2 μg.

Într-un alt procedeu [11] vanadiul se determină prin acțiunea lui catalitică asupra reacției de oxidare a *acidului 5-amino-N-fenilantranilic* de către *bromatul de potasiu.*

În metoda bazată pe acțiunea catalitică a vanadatului asupra reacției de oxidare a *N, N-dietil-p-fenilendiaminei* de către $KClO_3$ *p*H-ul optim se stabilește cu acid citric-citrat de potasiu. Fierul, cuprul și amoniul afectează absorbanța [12].

*Spectrofotometrie de absorbție atomică.* Vanadiul se complexează cu dicloroxină și se extrage din apă cu metilizobutilcetonă. Apoi se determină prin absorbție atomică [13]. Radiometric s-a constatat că 93% vanadiu se extrage din 500 ml probă de apă și 92% vanadiu se extrage din 1 000 ml probă de apă. Cercetările s-au aprofundat și s-a ajuns la concluzia că se complexează cu dicloroxină întreaga cantitate de V(IV și V) și numai 90% din V(III). Sensibilitatea metodei este de 0,3 ppb.

#### 3.15.1.2. METODE RADIOMETRICE

Un litru probă de apă se trece prin rășina cationică Dowex 50W-X8 (forma $H^+$) care reține cantitativ vanadiul. Metalul se elueaza de pe rășină cu 300 ml $HNO_3$ 2N și soluția se evaporă pînă la un volum de 3—4 ml. Probele evaporate se trec cantitativ în fiole de activare [14, 15]. Pentru 1 litru probă de apă limita de detectare este de 0,1 μg V.

Gilespie și Richter [16] dezvoltă o metodă radiometrică indirectă de determinare a V(V) din ape. Proba se acidulează cu $H_3PO_4$ sau $H_2SO_4$ la un *p*H mai mic de 3 și se trece printr-o coloană cu argint metalic activat. Ionii vanadat oxidează argintul și ionii $Ag^+$ eliberați în soluție se măsoară cu contoare Geiger sau cu scintilatoare. Anionul $Cl^-$ interferă și de aceea trebuie complexat cu 1,3-dietil-2-tiouree, înainte de efectuarea analizei. Fierul de asemenea trebuie complexat cu *EDTA* sau cu floururi alcaline. În vederea determinării vanadiului total, treptele inferioare V(III) și V(IV) trebuiesc oxidate în prealabil cu clor gazos.

### 3.15.2. MOLIBDENUL

Molibdenul se găsește în concentrații mici și de aceea înaintea determinării din ape, metalul trebuie preconcentrat. În acest scop se utilizează frecvent coprecipitarea cu hidroxid feric, la *p*H = 4 [17].

Sărurile de calciu și magneziu pot fi utilizate pentru coprecipitarea molibdenului la *p*H = 10, dar în acest caz complexarea metalului cu sulfocianură conduce la rezultate mai mici față de coprecipitarea cu $Fe(OH)_3$.

Preconcentrarea molibdenului din ape naturale se mai poate efectua cu $MnO(OH)_2$ [18] sau chiar cu polimeri [19].

#### 3.15.2.1. METODE SPECTROFOTOMETRICE

Ca reactivi se utilizează sulfocianura de potasiu, ditiolul și α-benzoinoxima.

*KSCN*. Din mediu de acid clorhidric 2N, molibdenul se reduce din treapta de valență V cu ajutorul clorurii stanoase și sulfatului feros și apoi se complexează cu KSCN. Reducerea trebuie efectuată în condiții bine determinate pentru a se evita formarea albastrului de molibden sau chiar a ionului Mo(III).

Complexul $FeMoO(SCN)_5$ se extrage în alcool amilic și se măsoară absorbanța la 475 nm. În cantități nu prea mari, Fe(III) nu deranjează căci se reduce la valență inferioară în decursul operațiunilor. Sensibilitatea metodei este de ordinul 0,1 μg Mo.

Cantități mici de molibden din apă se concentrează prin colectare pe $Th(OH)_4$. Apoi molibdenul se determină cu tiocianat [20].

Față de colectorul $Fe(OH)_3$, metoda prezintă avantajul că toriul nu reacționează cu tiocianatul.

*Ditiolul*. După descompunerea materiilor organice prin fierberea probelor de apă cu $HClO_4$, molibdenul se coprecipită cu $MnO(OH)_2$ și apoi se determină cu ditiol. Autorii arată că prin această metodă se pot determina 0,2 ppb de Mo [21].

Molibdenul se poate determina împreună cu wolframul. Cele două metale se concentrează prin coprecipitare cu $MnO(OH)_2$ și după filtrare precipitatul se dizolvă în soluție de acid sulfuros [22, 23]. Proba se trece printr-o coloană cu schimbători de ioni, pentru a separa Mo și W de interferențe și se eluează cu apă oxigenată. La eluat se adaugă HCl pînă la 2,4 N și acid citric. În acest mediu, molibdenul se complexează cu ditiol, se extrage în acetat de etil și se măsoară absorbanța la 670 nm. După descompunerea acidului citric, wolframul se complexează cu ditiol, se extrage în acetat de butil și se măsoară absorbanța la 630 nm. Astfel se pot determina 2 μg/l—7,3 ppm de Mo și 0,1 μg/l—1 ppm de W din apele sărate.

Pentru determinarea aceloraşi elemente și în aceleași sorturi de apă se poate utiliza rășina Dowex 1-X8 (forma sulfocianură). De pe rășină ambele elemente se eluează ușor [24]. În continuare, W se separă de Mo cu ajutorul rășinii *DEAE* (forma $Cl^-$) și cele două metale se determină spectrofotometric cu ditiol.

Molibdenul se determină împreună cu vanadiul din probe de apă sărată [25]. Proba de apă se aduce la *p*H 5 cu $HNO_3$ 0,2N și se trece printr-o coloană cu rășină Chelex-100. Ambele metale se separă de elementele interferente prin reținere pe rășină și eluare cu $NH_4OH$ 2N. Apoi vanadiul se determină spectrofotometric cu diaminobenzidină, iar molibdenul se determină prin metoda cu ditiol.

Pentru eliminarea unor interferențe molibdenul se complexează cu α-benzoinoximă și se extrage în cloroform. Complexul se descompune cu acizii $H_2SO_4$ și $HClO_4$. Apoi molibdenul se complexează cu ditiol, se extrage în acetat de izoamil și se măsoară absorbanța la 680 nm [26].

*Determinări catalitice.* Molibdenul catalizează reacția de oxidare a iodurilor cu perborat. Prin adaptarea reacției în flux continuu la un spectrofotometru Cary Model 14, Wilson [27] instituie o metodă rapidă și automată pentru determinarea molibdenului în apele naturale.

De asemenea molibdenul (VI) catalizează reacția dintre hidrochinonă și iod în prezența oxalatului de potasiu. Această proprietate stă la baza unei noi metode de determinare [28].

*Spectrofotometrie de absorbție atomică.* Cantități mici de molibden din ape se complexează cu pirolidină-ditiocarbamat de amoniu sau cu 8-hidroxiquinolină la *p*H = 2 și se extrage în n-amilmetilcetonă. Extractul se pulverizează direct în flacăra de aer-acetilenă a unui spectrofotometru de absorbție atomică [29]. Detecția limită este de 2 ppb.

Complexul dintre Mo și oxină se poate extrage și în metil-izobutilcetonă și apoi se pulverizează în flacără de oxid de azot [30]. Sensibilitatea acestei metode este de 1 ppb de Mo.

### 3.15.2.2. ALTE CERCETĂRI

Fishman și Mallory [31] arată că metodele cu tiocianat utilizînd schimbători de ioni, cu ditiol folosind extracția directă, metoda combinată complexare cu ditiol-absorbție atomică și metoda spectrografică folosind precipitarea au aceeași sensibilitate. Cu toate aceste metode, autorii au reușit să determine 1 μg Mo/l din apele de izvor.

## 3.15.3. WOLFRAMUL

### 3.15.3.1. METODE SPECTROFOTOMETRICE

Așa după cum s-a arătat la molibden, un reactiv foarte bun pentru determinarea wolframului este ditiolul.

*Ditiolul.* Wolframul se coprecipită cu tanin și gelatină, se complexează cu ditiol, se extrage în acetat de izoamil și se determină colorimetric [32].

*$NH_4SCN$-$Ti(SO_4)_2$.* La proba de apă se adaugă NaOH și $NH_4SCN$. Apoi soluția se acidulează cu HCl și se tratează cu $Ti(SO_4)_2$. După 15 minute se măsoară absorbanța pe un filtru albastru sau intensitatea culorii se compară vizual cu standarde. Metoda permite determinarea a 0,01—10 mg W/l, în apele naturale [33].

Wolframul se determină în ape și prin metode radiometrice [34, 35].

## 3.15.4. URANIUL

Uraniul se concentrează din probele de apă prin absorbție pe cărbune activ. Un volum de 20 litri probă de apă se acidulează cu HCl, folosind metiloranjul ca indicator și apoi se neutralizează cu urotropină la *p*H 4,5—5,0. Se adaugă cărbune activ și se agită.

Cărbunele cu uraniul absorbit se separă prin filtrare într-un aparat special [36] și uraniul se eluează de pe cărbune cu $Na_2CO_3$ [37].

Concentrarea uraniului se poate efectua și prin coprecipitare cu $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ sau $Ti(OH)_4$. Ulterior se extrage din precipitat cu carbonat [38, 39].

Rezultate bune s-au obținut la preconcentrarea și separarea uraniului din ape prin extracție cu tri-n-butilfosfat [40].

### 3.15.4.1. METODĂ VOLUMETRICĂ

După coprecipitare cu $Fe(OH)_3$, precipitatul se filtrează și se dizolvă. Uraniul se titrează cu metavanadat de amoniu în prezența acidului antranilic sau ferroinei ca indicator [41].

### 3.15.4.2. METODE FLUOROMETRICE

Sărurile de uraniu topite cu *fluorură de sodiu* și excitate cu raze ultraviolete dau o fluorescență galbenă care se măsoară.

Metoda comportă un fluorometru echipat cu : o lampă pentru lumină ultravioletă de 90 w, un fotomultiplicator, o sursă de alimentare și un galvanometru cu cadru mobil (voltmetru).

*Modul de lucru.* Un volum de 20 ml probă de apă filtrată se introduce într-o eprubetă de centrifugare. Se adaugă 1 ml $HNO_3$ ($d = 1{,}38$) și se evaporă la sec. Reziduul se reia cu 2 ml $HNO_3$, se centrifughează și soluția limpede se utilizează pentru determinarea uraniului.

Pe o placă de siliciu se așează 3 serii a câte 4 capsule de platină cu diametrul de 9—10 mm. Cu ajutorul unei micropipete, se introduc în

fiecare capsulă probele respective de apă. În seria a 2-a și a 3-a de capsule se introduc cîte 0,05 ml soluție etalon care conține 0,25 mg azotat de uranil/l, și în a treia serie cîte 0,05 ml de apă distilată. Soluțiile se evaporă la sec cu ajutorul unui epiradiator.

După răcire, capsulele se plasează pe grila unui bec Mecker și se adaugă în fiecare cîte o pastilă de flux ($Na_2CO_3$+NaF). La început se încălzește ușor timp de 1 minut pînă se topesc pastilele și apoi se mărește flacăra și încălzirea se continuă 5 minute. Capsulele se răcesc, timp de 10 minute și apoi se supun pe rînd măsurării fluorimetrice, obținîndu-se cîte o valoare medie pentru fiecare serie de caosule.

Notînd cu *e* (valoarea medie a citirilor pentru prima serie);
*A* (valoarea medie a citirilor pentru a doua serie) și
*a* (valoarea medie a citirilor pentru seria a treia),

intensitatea de fluorescență pentru proba etalon este $T = A - a$ și conținutul de uraniu din proba de apă, exprimat în mg/l se obține prin formula:

$$\frac{0{,}125 \times (a - e)}{10\ T}$$

*Observațiuni.* Înaintea fiecărei determinări, capsulele de platină se spală cu multă atenție și se controlează la fluorimetru, după topirea unei pastile de flux (G. R. Price, R. J. Ferretti and S. Schwartz, *Anal. Chem.*, 1953, 25, 2, 322; Haofer-Hecht, *Microchim. Acta*, 1954, 3—4, 417—434).

Uraniul (IV) se separă de ionii interferenți (Fe și Al) prin absorbție pe cărbune activ și se eluează cu $Na_2CO_3$. După evaporare la sec, reziduul se topește pe o sîrmă spiralică de platină cu NaF și se compară cu perle standard în lumină ultravioletă [42].

Cantități mici de uraniu (1 μg/l) se pot determina evaporînd la sec 10 ml probă de apă [43]. Reziduul se topește cu un amestec format din 10% NaF; 45,5% $Na_2CO_3$ și 45,5% $K_2CO_3$. Topitura (perla) se ia pe un fir de platină și se măsoară fluorescența.

Uraniul din ape se poate extrage cu o soluție 0,05M de dibutilfosfat în benzen [44]. După reextracție în mediu apos cu $(NH_4)_2CO_3$ 4% 1 ml de soluție se combină cu amestecul NaF, $Na_2CO_3$ și $K_2CO_3$, se topește în creuzet de platină și se măsoară fluorimetric.

Aceleași metode fluorimetrice de topire cu NaF au fost utilizate și în articolele [45, 46].

### 3.15.4.3. METODE SPECTROFOTOMETRICE

*Arsenazo III.* Uraniul se coprecipită dintr-un litru probă de apă cu $Fe(OH)_3$ la *p*H 4,8—6,0 [47]. După filtrare, precipitatul se dizolvă și uraniul se extrage cu o soluție de fosfat de butil în toluen. Metalul se reextrage cu apă, se adaugă Arsenazo III și se măsoară spectrofotometric la 656 nm [48].

Cantități mici de uraniu (1 μg/l) se concentrează prin coprecipitare cu $Al(OH)_3$. Precipitatul se dizolvă în HCl și U(VI) se reduce la U(IV)

prin adăugare de Bi și acid ascorbic, se tratează soluția cu Arsenazo III și se măsoară absorbanța la 665 nm [49].

Sulcek și Povondra [50] preconcentrează uraniul din ape prin absorbție pe rășina Dowex A-1. După eluare cu HCl 4M, metalul se determină spectrofotometric cu Arsenazo III. Metoda permite determinarea a 5 ppb.

*Dibenzoilmetan.* Ionul uranil se extrage din apă cu fosfat de butil în izooctan. Faza organică se amestecă cu dibenzoilmetan și se măsoară absorbanța soluției la 410 nm [51]. Metoda permite determinarea a 1 ppm de uraniu din apele naturale.

*Difenilpropandion și piridină.* Proba de apă se tratează cu NaCl pentru a reduce solubilitatea tetraclorurii de carbon. Apoi se adaugă EDTA pentru complexarea (mascarea) metalelor interferente. În final, uraniul se complexează cu difenilpropandion și piridină, se extrage cu $CCl_4$ și culoarea rezultată se compară cu standarde [52].

*2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol.* Uraniul se complexează cu o soluție de 0,05% de reactiv și se determină spectrofotometric [53].

*Rodamina B.* Din anionul tricarbonatouranil, stabil în apele sărate, uraniul se coprecipită cu $Fe(OH)_3$ la pH 6,7±0,1. Apoi se adaugă dodecilsulfat de sodiu și prin soluție se barbotează aer. Hidroxidul feric se îmbogățește la suprafață cu uraniu. După separarea de fier, uraniul se determină spectrofotometric cu Rodamină B [54]. După coprecipitare cu $Th(OH)_4$ uraniul se determină fluorometric cu același reactiv [55].

*Verde Brillant.* Uraniul se transformă în benzoat de uranil, se complexează cu Verde Brillant și se extrage în toluen. Interferența fierului se elimină cu acid ascorbic [56].

*Albastru de metil.* Principiul metodei este asemănător cu cel arătat mai sus [57].

### 3.15.4.4. ALTE METODE DE DETERMINARE

*Determinare cromatografică.* Uraniul din apele naturale se poate determina într-un mod rapid prin cromatografie ascendentă pe hîrtie [58, 59]. Uraniul migrează ascendent cu izobutilmetilcetonă-acid nitric și astfel se separă de elementele interferente. Pentru utilizare, hîrtia se îmbibă cu fosfat de sodiu și apoi cu acetat de zinc în tampon de acetat de sodiu-acid acetic sau se îmbibă cu acid fosforic și apoi cu acetat de zinc-acid acetic. Culoarea galben-verde a spotului cromatogramei se compară cu standarde. Metoda permite detectarea a 0,001 μg, la o diluție de 1 ppm.

*Determinare polarografică.* Pentru măsurarea continuă a uraniului din apele curgătoare s-a construit un polarograf automat [60]. Printr-un sistem de termostatare se controlează temperatura probei de apă din celula polarografică. Se adaugă electrolitul suport, se elimină oxigenul dizolvat și uraniul se analizează direct cu electrod picurător de mercur.

*Determinări radioactive.* Ionul uraniul se extrage cu tributilfosfat într-o fracțiune ușoară de gazolină. O parte din extract se tratează cu alcool etilic 20% și se plasează într-un numărător de scintilații pentru evaluarea activității α [61]. Limita inferioară de decelare este de 5,35 μg U/l.

Într-un alt procedeu [62], uraniul din apele naturale se coprecipită cu fosfat de aluminiu, se extrage în acetat de etil și se purifică de elementele

interferente cu ajutorul schimbătorilor de ioni. După electrodepunere pe un disc de titan se măsoară activitatea.

Cantități de ordinul a 0,05 ppb de uraniu din probele de apă se determină spectrometric folosind un detector de Ge(Li) după iradierea probelor cu un flux de $5{,}1 \times 10^{11}$ neutroni pe centimetru pătrat secundă [63].

Uraniul se mai analizează prin măsurarea fisiunii induse [64] și prin conversiunea internă a razelor X [65].

## BIBLIOGRAFIE


1. Sharova, A. K.; Chufarova, I. G.: Tr. Inst. Khim., Akad. Nauk SSSR, Uralsk Filial 1963, pp. 119—25; C.A., 61, 10017 b (1964).
2. Nishimura, M.; Matsunaga, K.; Kudo, T.; Obara, F.: Anal. Chim. Acta, 65, 466 (1973).
3. Kiriyama, T.; Kuroda, R.: Anal. Chim. Acta, 62, 464 (1972).
4. Belopolskii, M. P.; Gumbar, K. K.; Popov, N. P.: Tr. Vses. Nauchn.-Issled. Geol. Inst., 117, 49—52 (1964); C.A., 62, 11530 h (1965).
5. Suzuki, M.; Takeuchi, T.: Gagyo Kagaku Zasshi, 66, 191—4 (1963); C.A., 59, 12175 b (1963).
6. Chan, K. M.; Riley, J. P.: Anal. Chim. Acta, 34, 337—45 (1966).
7. Brudz, V. G.; Shafran, I. G.; Smirnova, K. A.; Drapkina, D. A.; Zelichenok, S. L.; Podolskaya, B. L.: Tr. Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Khim. Reaktivov, 25, 17—23 (1963); C.A., 60, 15138 h (1964).
8. Nevoral, V.; Okac, A.: Cesk. Farm., 15, 229—31 (1966); C.A., 65, 18329 f (1966).
9. Fishman, M. J.; Skougstad, M. W.: Anal. Chem., 36, 1643—6 (1964).
10. Kreingold, S. U.; Panteleimonova, A. A.; Paponova, R. V.: Zh. Anal. Khim., 28, 2179 (1973).
11. Lazarev, A. I.; Lazareva, V. I.: Zh. Anal. Khim., 24, 395—9 (1969).
12. Vrbsky, J.; Fogl, J.: Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praga. Anal. Chem., 1969, p. 25; C.A., 73, 112819 n (1970).
13. Chau, Y.; Lum-Shue-Chan, K.: Anal. Chim. Acta, 50, 201—7 (1970).
14. Linstedt, K. D.; Kruger, P.: Anal. Chem., 42, 113—15 (1970).
15. Linstedt, K. D.; Kruger, P.: J. Amer. Water Worsk Assoc., 61, 85—8 (1969).
16. Gillespie; A. S., Jr.; Richter, H. G.: Anal. Chem., 36, 2473—4 (1964).
17. Kim, Y. S.; Zeitlin, H.: Anal. Chim. Acta, 46, 1—8 (1969).
18. Konovalov, G. S.: Sovrem. Metody Analiza Prirodn. Vod., Akad. Nauk SSSR, 1962, 52—6; C.A., 58, 12295 c (1963).
19. Muzzarelli, R. A.; Roecheti, R.: Anal. Chim. Acta, 64, 371 (1973).
20. Kim, Y. S.; Zeitlin, H.: Anal. Chim. Acta, 51, 516, 516 (1970).
21. Armstrong, R.; Goldman, C. R.: Amer. Soc. Test. Mater., Spec. Tech. Publ., 448, 116—24 (1969).
22. Chan, K. M.; Riley, J. P.: Anal. Chim. Acta, 36, 220—9 (1966).
23. Ibid., 39, 103—13 (1967).
24. Kowabuchi, K.; Kuroda, R.: Anal. Chim. Acta, 46, 23—30 (1969).
25. Riley, J. P.; Taylor, D.: Anal. Chim. Acta, 41, 175—8 (1968).
26. Wenger, R.; Hoegel, O.: Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg., 62, 1 (1971); C.A., 75, 126440 k (1971).
27. Wilson, A. M.: Anal. Chem., 38, 1784—6 (1966).
28. Klyachko, Yu. A.; Petukhova, N. M.: Zavod. Lab., 38, 921 (1972).

29. Butler, L. R. P.; Mathews, P. M.: Anal. Chim. Acta, 36, 319—27 (1966).
30. Chau, Y.; Lum-Shue-Chan, K.: Anal. Chim. Acta, 48, 205—12 (1969).
31. Fishman, M. J.; Mallory, E. C., Jr.: J. Water Pollution Control Federation, 40, R 67-R 71 (1968).
32. Kopylova, M. M.; Kharlamova, A. V.: Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzem. Vod., 1967, 30—6; C.A., 68, 62531 m (1968).
33. Polykovskaya, N. A.: Gig. Sanit., 32, 50—2 (1967); C.A., 66, 88479 j (1967).
34. Abdullaev, A. A.; Grakhov, V. A.; Gureev, E. S.; Zhuk. L. I.; Zakhidov, A. Sh.: Aktiv. Anal. Elem. Sostava Geol. Obektov, 1967, 158—62; C.A., 69, 61440 q (1968).
35. Ibid., pp. 163—6; C.A., 69, 69629 d (1968).
36. Roslyakov, V. S.; Ezhova, M. P.: Radiokhimya, 8, 360—2 (1966); C.A., 65, 13406 a (1966).
37. Berdnikov, A. I.: Gig. Sanit., 32, 57—9 (1967); C.A., 68, 53157 s (1968).
38. Ogata, N.: Nippon Genshiryoku Gakkaishi, 10, 672—8 (1968); C.A., 70, 70966 p (1969).
39. Ogata, N.; Inoue, N.: Nippon Kaisui Gakkai-Shi, 23, 148—53 (1970); C.A., 73, 38384 y (1970).
40. Steinnes, E.: Radiochem. Radioanal. Lett., 16, 25 (1973); C.A., 80, 74195 r (1974).
41. Guenther, G.: Wasserwirtsch.-Wassertech., 15, 75—7 (1965); C.A., 66, 88574 m (1967).
42. Reznikov, A. A.; Mulikovskaya, E. P.: Inform. Sb. Vses. Nauchn.-Issled. Geol. Inst., 51, 135—41 (1961); C.A., 58, 13610 b (1963).
43. Barker, F. B.; Johnson, J. O.; Edwards, K. W.; Robinson, B. P.: U. S. Geol. Surv., Water Supply Paper, 1696-C, 25 pp (1965).
44. Upor, E.; Gosbicz, L.; Jurcsik, I.; Csovari, M.: Hidrol. Kozl., 45, 569—74 (1965); C.A., 67, 93859 h (1967).
45. Nikolov, K.; Kamburov, Khr.: Izv. Fiz. Inst. s ANEB, Bulgar. Akad. Nauk, 10, 67—73 (1962); C.A., 58, 6573 g (1963).
46. Smith, A. Y.; Lynch, J. J.: Can., Dep. Energy. Mines Resour., Geol. Surv. Can., Paper, 69—70, 9 pp (1969); C.A., 71, 119371 c (1969).
47. Ishibashi, M.; Fujinaga, T.; Kuwamoto, T.; Ogino, Y: Nippon Kagaku Zasshi, 88, 73—6 (1967); C.A., 66, 108131 v (1967).
48. Nemodruk, A. A.; Deberdeeva, R. Yu.: Radiokhimiya, 8, 248—51 (1966); C.A., 65, 1958 (1966).
49. Singer, E.; Marecek, J.: Z. Anal. Chem., 196, 321—3 (1963).
50. Sulcek, Z.; Povondra, P.: Collect. Czech. Chem. Commun., 32, 3140—8 (1967); C.A., 68, 6061 w (1968).
51. Heunisch, G. W.: Mikrochim. Acta, 1970, 258—61.
52. Chamberlain, J. A.: Can., Dept. Mines Tech. Surv., Geol. Surv, Can., Paper, 64—14, 8 pp (1964); C.A., 62, 14334 g (1965).
53. Florence, T. M.; Johnson, D. A.; Farrar, Y. J.: Aust. At. Energy Comm. AAEC/TM-552, 5, 7, (1970); C.A., 75, 44577 w (1971).
54. Kim. Y. S.; Zeitlin, H.: Anal. Chem., 43, 1390 (1971).
55. Leung, G.; Kim, Y. S.; Zeitlin, H.: Anal. Chim. Acta, 60, 229 (1972).
56. Shchemeleva, G. G.; Stepenenko, Yu. V.; Kovalenko, P. N.: Zavod. Lab., 37, 1431 (1971).
57. Shchemeleva, G. G.; Bagdasarov, K. N.; Stepenenko, Y. V.: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol., 15, 38 (1972); C.A., 77, 9473 d (1972).

58. Alberti, G.; Grassini, G.; Di Ferrante, E.: Studi Ric. Div. Geomineraria, Comit. Nazl. Ric. Nucl., 3, 447—54 (1960); C.A., 58, 9957 g (1963).
59. Grassini, G.; Alberti, G.: Microchem. J. Symp. Ser., 2, 285—91 (1962).
60. Koyama, K.; Michelson, C. E.; Alkire, G. J.: U. S. At. Energy Comm., HW-30148 (1953).
61. Uray, I.; Stoicovici, S.: Rev. Chim. (București), 19, 415—16 (1968).
62. Edwards, K. W.: U. S. Geol. Surv. Water-Supply Paper, 1696-F, 22 pp (1968).
63. Bilal, B. A.; Braetter, P.; Muehling, B.; Roesick, U.; Zimen, K. E.: Radiochim. Acta, 16, 191 (1971); C.A., 76, 103580 n (1972).
64. Bertine, K. K.; Chan, L. H.; Turekian, K. K.: Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 641—8 (1970); C.A., 73, 59180 u (1970).
65. Bourseau, R.; Fabre, P.; Zini, E.: Nucl. Tech. Miner. Resour., Proc. Symp., 1968, 249—54 (1969); C.A., 71, 73807 u (1969).

## 3.16. DETERMINAREA ARGINTULUI, AURULUI ȘI MERCURULUI

### 3.16.1. ARGINTUL

O problemă deosebită care se pune este conservarea argintului în proba de apă, recoltată pentru analiză.

Pe pereții unui recipient din polietilenă, care conține proba de apă adusă la $pH = 1$ cu HCl sau $HNO_3$, se absoarbe 1—2% din argintul conținut, într-un interval de 60 zile. În interval de numai 30 zile și dintr-o probă de apă adusă la același $pH$, se absoarbe 2% din argint pe pereții unui recipient de sticlă [1].

Alte cercetări [2, 3] arată că numai tiosulfatul de sodiu și EDTA-ul sînt capabile să mențină argintul în probă, adică evită depunerea argintului pe pereții recipientului.

Argintul se concentrează din probele de apă prin cimentare cu nichel [4] sau prin absorbție pe o suspensie fină de AgI [5, 6].

#### 3.16.1.1. METODE SPECTROFOTOMETRICE

Reactivul cel mai utilizat pentru determinarea spectrofotometrică a argintului din probe de apă este *ditizona*.

Complexul Ag-ditizonă, format în probe de ape subterane, se extrage în $CCl_4$ și se compară cu o serie de standarde [7]. Dacă în probă se află mai mult de 0,5 μg g/l, acesta se reduce cu $AgNO_3$ și acid ascorbic și final se efectuează corecția pentru argintul adăugat [8]. Sensibilitatea metodei este de 1 μg Ag/l.

Pentru concentrații de argint între limitele 0,005—0,1 mg/l metoda de determinare cu *rodamină* în etanol sau acetonă este superioară față de metoda cu ditizonă [9].

*Metode spectrofotometrice de absorbție atomică.* Imediat după recoltarea probei de apă se adaugă EDTA pentru conservarea argintului. Complexonatul de argint se extrage într-o soluție de ditizonă și propionat de etil și apoi extractul se aspiră în flacăra de aer-acetilenă [10]. Sensibilitatea metodei este de 1,25 ppb.

Într-un alt procedeu [11], unul sau mai mulți litri probă de apă, se aduc la pH 1 și se trec prin rășina anionică AGl-X8 care reține cantitativ argintul. Eluarea se efectuează cu amestec de acetonă-acid azotic și apă. Soluția se încălzește la 50—55°C pentru eliminarea acetonei și se neutralizează parțial cu $NH_4OH$ conc. În continuare, argintul se chelatizează cu APDC, se extrage în metilizobutilcetonă și se măsoară prin spectrofotometrie de absorbție atomică. Astfel se pot determina 0,1—1 μg Ag/l.

Metoda spectrofotometrică de absorbție atomică dă rezultate bune la analiza argintului din ape industriale [12].

#### 3.16.1.2. METODĂ SPECTROGRAFICĂ

O parte alicotă dintr-o probă de apă potabilă se amestecă cu $Li_2SO_4$ ca matrice și cu Pd ca standard intern. După evaporare la uscare, se efectuează spectrograma reziduului și se compară cu o curbă standard, pregătită în același fel [13]. Metoda permite determinarea unor cantități de argint situate între limitele 0,01—0,5 μg.

#### 3.16.1.3. METODA ACTIVĂRII CU NEUTRONI

Proba de apă se concentrează prin evaporare. În paralel se pregătește și o soluție standard care conține $10^{-6}$ g Ag/l. Ambele soluții se iradiază timp de 30 ore cu un flux de $1{,}8 \cdot 10^{13}$ neutroni pe $cm^2$ pe sec. În final, se analizează γ-spectrometric cu un detector de NaI(Tl) [14].

Într-un alt procedeu [15] argintul din ape sărate se preconcentrează pe rășina acidă FF-IP și se supune iradierii cu un flux de neutroni de $3 \cdot 10^{-12}$ pe $cm^2$ secundă. Apoi Ag-110 se separă de alte nuclide prin metode chimice și se determină.

Se remarcă faptul că în prezent există o preocupare în vederea determinării argintului cu ajutorul electrozilor ion-selectivi.

### 3.16.2. AURUL

Prevenirea depunerii aurului din probele de apă pe pereții recipienților, pentru un interval de peste 21 de zile se poate efectua prin metodele [16] : acidularea cu HCl la pH 1 și adăugarea a 5—50 mg de $Br_2/l$, acidularea cu HCl pînă la 1N fără adăugare de brom și acidularea cu $HNO_3$ pînă la 2—3N.

#### 3.16.2.1. METODE SPECTROFOTOMETRICE

*p-Dimetilaminobenzolrodamină.* Aurul din apa oceanică se concentrează prin coprecipitare cu 2-mercaptobenzimidazol. Precipitatul se separă de soluție, se dizolvă și aurul se complexează cu p-dimetilaminobenzolrodanină în mediu acid. Absorbanța se măsoară la 470 nm [17]. Astfel s-au determinat 0,068±0,003 μg Au/l.

*Ditizonă.* Înainte de a fi utilizată, ditizona se purifică special într-un amestec de 3% acid ascorbic și amoniac diluat [18]. Reactivul permite determinarea spectrofotometrică a aurului din apele naturale, cu o sensibilitate de $2—3 \cdot 10^{-5}$% Au și cu o deviere standard de 20%.

*Verde brillant.* Aurul se concentrează dintr-un litru de apă subterană prin absorbție pe cărbune activ și apoi se complexează în compusul $AlCl_4^-$ verde brillant [19]. Complexul se extrage în acetat de butil și se compară colorimetric cu standarde. Sensibilitatea metodei este de 0,05 μg Au/l.

*Cristal violet.* Aurul se complexează în proba de apă cu anionii $Br^-$ sau $I^-$ din mediu acid. Apoi se adaugă Cristal violet și se efectuează extracția cu toluen. Prin comparare cu standarde sau prin măsurători spectrofotometrice se pot determina 0,1 μg Au [20].

*Metodă cinetică.* Acțiunea catalitică a aurului asupra reacției de oxidare a fierului(II) de către ionii Ag(I) în mediu de HCl sau $H_2SO_4$ 0,1N constituie o nouă metodă de determinare a metalului din ape [21].

*Spectrofotometrie de absorbție atomică.* Un volum de peste 10 l probă de apă se aduce la pH 1 cu HCl, se tratează cu 50 mg $Br_2$/l și soluția se trece prin rășina anionică AG1-X8 (forma $Cl^-$). Aurul se elueză de pe rășină cu amestec de acetonă-$HNO_3$-apă. Soluția se tratează cu apă de brom, aurul se extrage în metilizobutilcetonă și se determină prin absorbție atomică [22]. Metoda permite determinarea unor concentrații de aur de ordinul nanogramelor.

Concentrarea aurului din probe se poate efectua și prin chelatizare pe o coloană cromatografică care conține baze polischiff (preparate prin condensarea 1,4-diamino-2,5-dimercaptobenzen cu glioxal). Complexul se extrage cu metilizobutilcetonă și se pulverizează în flacăra aparatului [23]. Se pot determina ppb de aur.

### 3.16.2.2. METODĂ SPECTROGRAFICĂ

Un volum de 3 litri probă de apă naturală se aduce la pH = 5—6 cu HCl și se tratează cu soluție saturată de $CaCl_2$, $Hg(NO_3)_2$ și acid ascorbic. În aceste condiții aurul ionic se reduce la aur metalic care se coprecipită cu $Hg_2Cl_2$.

După sedimentare, soluția limpede se aruncă prin sifonare, iar suspensia de $Hg_2Cl_2$ se filtrează pe o hîrtie de filtru fără cenușe. Filtrul cu reziduu se usucă încet la temperatura camerei, apoi se încălzește treptat și se arde la 500°C, într-un cuptor cu mufă. Cenușa se spectrografiază și intensitatea liniei 2 375,95 Å se compară cu standarde. Sensibilitatea metodei este de 0,1 μg Au/l. Simultan se pot determina Ag, Th, As, Sn, Sb, Te [24].

Preconcentrarea aurului din probele de apă se poate efectua și cu cărbune activ.

La un litru probă de apă naturală, imediat după recoltare, se adaugă 500 mg cărbune activ. Se agită 2 minute, se lasă în repaus 15 minute și se filtrează. După uscare pe filtru se adaugă germaniu ca standard intern. Filtrul cu cărbune se arde la 700—750°C cenușa se introduce în scobitura unui anod de grafit și spectrul se excită cu 12 amperi, 30 de secunde. Aurul se măsoară fotometric la 2 676 și 2 428 Å, iar germaniul la 2 740 Å. Apoi se compară cu standarde [25].

#### 3.16.2.3. METODE PRIN ACTIVARE CU NEUTRONI

Un volum de 100 ml probă de apă sărată se evaporă la sec, reziduul se reia cu 50 ml HBr 3 M, aurul se extrage cu acetat de etil și extractul separat se evaporă pînă la uscare. Reziduul se transferă într-un creuzet de cuarț cu o mică cantitate de apă regală. Proba se iradiază odată cu martorul și cu standardele într-un flux de $2\times10^{13}$ neutroni/pe cm secundă, timp de 72—130 ore. Probele se lasă la rece, timp de o săptămînă pentru eliminarea izotopilor de viață scurtă.

La probe se adaugă o cantitate cunoscută de aur purtător, acid bromhidric și se efectuează extracția cu acetat de etil. Aurul extras se reduce cu hidrochinonă și se numără activitatea izotopului Au-198 [26].

Aurul se poate determina din ape subterane, prin activare cu neutroni, după o concentrare prealabilă pe rășină AV 17 (forma $ClO_4^-$) [27, 28].

Abdullaev, Zakhidov și Grakhov [29] determină aurul din ape subterane, după iradiere, înregistrînd spectrul de raze $\gamma$ la intervale de o zi, timp de zece zile, cînd se obține picul caracteristic la 0,41 MeV. Același pic se poate obține și imediat dacă iradierea probei se efectuează într-o eprubetă de cadmiu.

Prin această metodă se pot determina $10^{-8}$—$10^{-9}$ g Au/ml.

Aurul din probele de apă se poate concentra cu ajutorul sulfurii de plumb [30]. După iradierea concentratelor, timp de 8 ore cu un flux de neutroni de $1{,}75\cdot10^{12}$ pe $cm^2$ pe sec, se măsoară $\gamma$- spectrometric.

### 3.16.3. MERCURUL

Mercurul din soluții diluate se conservă bine în vase de polietilenă prin acidulare cu acid azotic la $pH = 1$ [31].

Pentru determinarea mercurului din ape se utilizează mai rar metode gravimetrice și volumetrice și mai frecvent metode fizico-chimice.

#### 3.16.3.1. METODĂ GRAVIMETRICĂ

Mercurul se extrage cu ditizonă în cloroform, se separă faza organică și după evaporarea solventului se cîntărește masa reziduului de ditizonat de mercur [32, 33].

#### 3.16.3.2. METODĂ VOLUMETRICĂ

După tratarea probei de apă cu acid sulfuric și permanganat de potasiu, mercurul se extrage selectiv cu cloroform la $pH$ 1,5 și se titrează cu *di-ß-naftiltiocarbazonă*.

Metoda comportă baloane Kjeldhal de 50 ml cu dop rodat, refrigerente adaptate la baloane Kjeldhal prin șlifuri și apă bidistilată pentru spălarea vaselor și prepararea soluțiilor.

*Modul de lucru.* În microbalonul Kjeldhal care conține o bilă de sticlă se introduc 10 ml probă de apă, măsurați cu biureta. La balonul Kjeldhal se montează un refrigerent ascendent. Prin refrigerent se adaugă 1 ml de acid sulfuric concentrat și soluția se aduce la fierbere cîteva minute.

Apoi cu atenție se adaugă soluție saturată de permanganat de potasiu pînă la o colorație brună persistentă. Se notează volumul de soluție adăugat și se fierbe pînă la completă decolorare. Apoi se adaugă cu picătura soluție de $KMnO_4$ pînă la persistența unui exces, chiar după fierbere îndelungată.

După răcire, prin refrigerent se adaugă 1 ml soluție saturată de clorhidrat de hidroxilamină și o cantitate suficientă de apă bidistilată pentru a spăla refrigerentul. Balonul Kjeldhal se completează pe 3 sferturi cu apă și se lasă să se răcească.

În condiții identice se pregătește o probă martor. În balonul Kjeldhal se transformă 10 ml de apă bidistilată. Se adaugă 1 ml $H_2SO_4$ concentrat, aceeași cantitate de soluție saturată de permanganat și balonul se umple pînă la 3/4 cu apă bidistilată. Se adaugă 1 ml de $H_2SO_4$ concentrat și după omogenizare prin agitare, 1 ml soluție saturată de clorhidrat de hidroxilamină.

Se agită cele două baloane pînă la decolorare completă. Se adaugă în fiecare dintre ele 2 ml uree 10% și o cantitate suficientă de acetat de sodiu 50% pentru a aduce *p*H-ul la valoarea 1,5. La această valoare *p*H-ul se fixează prin adăugare de 3 ml acid oxalic 10% și se verifică cu hîrtie indicatoare.

În balonul care conține proba de apă pentru analiză se adaugă 1 ml $CHCl_3$ și apoi în fracțiuni de 0,5 ml, agitînd după fiecare porțiune, soluție de di-β-naftiltiocarbazonă (soluție 0,1% de reactiv în tetraclorură de carbon, se păstrează la frigider ; în momentul utilizării se ia 1 ml din această soluție și se dilează cu 35 ml $CHCl_3$) pînă cînd stratul cloroformic va avea o colorație liliachie-mov. Se notează volumul de reactiv și aceiași cantitate se va adăuga în proba martor, unde stratul cloroformic va trebui să fie colorat în albastru net. În proba martor se adaugă din biuretă o soluție de mercur cu concentrația de 10 mg/l (675 mg $HgCl_2$ se aduce la 1000 ml cu HCl 1/20 ; 1 ml din această soluție se aduce cu apă distilată la 50 ml) pînă cînd stratul cloroformic ajunge la aceeași tentă de colorație cu cea din proba de analizat.

Notînd cu $V$ volumul soluției de mercur adăugat în proba martor, cantitatea de mercur din proba de apă va fi :

$$\mu g \ Hg/l = 10 \times V \times 100$$

Metoda permite determinarea unor concentrații de 0—400 μg/l cu o eroare de 5%.

### 3.16.3.3. METODE SPECTROFOTOMETRICE

Majoritatea metodelor spectrofotometrice de determinare a mercurului din ape se bazează pe reacția cu ditizonă.

*Ditizona.* În probele de apă se poate determina mercurul cationic, anionic și total [34]. Pentru determinarea mercurului cationic, proba se acidulează inițial cu $H_2SO_4$ 1 N și apoi se saturează cu $CHCl_3$ și agenți de mascare pentru a preveni interferența altor ioni. În final se extrage mercurul cu ditizonă în cloroform și se măsoară absorbanța extractului la 490 nm. În vederea determinării mercurului anionic, proba se aduce la pH 13 cu NaOH și se adaugă $Na_2S$ pentru a forma complexul $HgS_2^{2-}$. După evapo-

rare la uscare (complexul fiind stabil) mercurul se determină cu ditizonă. Mercurul total se determină prin fierberea inițială a probei cu persulfat de amoniu sau cu azotat de potasiu și apoi se procedează ca pentru mercurul anionic.

Mercurul din apele naturale, legat în complecși organici, se eliberează prin tratarea probei cu acid sulfuric și oxidarea ulterioară la Hg(II) cu permanganat. După răcirea soluției, excesul de $KMnO_4$ se reduce cu hidroxilamină și mercurul se determină cu ditizonă [35].

Analog se determină clorura de etil- și dietilmercur din ape [36].

Pentru determinarea unor concentrații de 0—5 ug Hg din apele subterane, prin metoda colorimetrică cu ditizonă, cuprul și argintul se maschiază cu KSCN [37].

Cantități mici de mercur (2—10 μg/l) din apele naturale se concentrează prin coprecipitare cu CdS dintr-un litru de apă, adus la *p*H 0,1 cu NCl [38]. Precipitatul separat prin filtrare, se dizolvă în apă regală și cuprul se elimină prin extracție cu trifluoroacetilacetonă în $CHCl_3$, la *p*H 4,5 în prezență de clorhidrat de hidroxilamină. Faza apoasă se aduce la o aciditate de 0,25 N cu acid sulfuric, mercurul se extrage cu ditizonă în $CHCl_3$ și se măsoară absorbanța la 480 nm.

*Verdele lui Bindschedler*. Pentru determinarea mercurului din apele reziduale se utilizează forma oxidată ($BG^+$) a leucobazei Verdele lui Bindschedler [39]. Mercurul(II) se transformă în bromocomplex și se extrage cu cationul ($BG^+$) în 1,2-dicloretan. Legea Beer se verifică în intervalul $8 \cdot 10^{-7} — 4 \cdot 10^{-6}$M de Hg.

*Albastru de metilxylenol*. Cationul Hg(II) din apă reacționează cu Albastru de metilxylenol și absorbanța complexului rezultat se măsoară la 610 nm [40]. Se pot determina 6—60 μg de Hg/50 ml. În metodă interferă mulți ioni metalici, care trebuiesc eliminați înainte de efectuarea propriu-zisă a determinării.

*Spectrofotometrie de absorbție atomică*. Într-un prim procedeu [41], mercurul se reduce la forma metalică și se antrenează din soluție cu vapori de apă în flacăra aparatului.

Din apele naturale, mercurul se colectează pe o plasă de argint imersată în proba acidulată cu HCl [42]. Prin încălzirea plasei într-un cuptor de inducție cu radiofrecvență, vaporii de mercur se antrenează spre un detector de absorbție atomică și se măsoară. Se pot determina în felul acesta cantități mici de mercur (0,1 μg/l).

Printr-o metodă asemănătoare [43], cu deosebirea că în loc de plasă se folosește un fir de argint, se determină mercurul în apa de izvor.

Kalb [44] determină 0,2 ppb de mercur în ape de zăcământ. La probă se adaugă $HNO_3$ pentru descompunerea complecșilor organomercurici. Ionii Hg(I) și Hg(II) se reduc la starea metalică cu $SnCl_2$. Mercurul metalic se vaporizează cu un curent de aer și amalgamează o foiță de argint. Prin încălzire într-un cuptor, mercurul volatilizat este antrenat cu un curent de aer în celula spectrofotometrului de absorbție atomică, unde se măsoară.

După reducere cu clorură stanoasă, mercurul se poate amalgama cu aur și apoi urmează volatilizarea în cuptor și determinarea propriu-zisă [45].

Mercurul din probe de apă, legat în compuși organici, se determină printr-o metodă *automatizată*, după eliberare prin digerarea probei cu $KMnO_4$.

Excesul de oxidant se reduce cu clorhidrat de hidroxilamină. Apoi mercurul se reduce cu $SnCl_2$ și se trece *în Auto-Analizor* [46].

Mercurul se determină în probe de apă și prin metoda spectrofotometriei de fluorescență atomică [47, 48].

În ultimul timp, mercurul se determină din ape prin spectrofotometrie de absorbție atomică fără flacără [49].

#### 3.16.3.4. METODE SPECTROGRAFICE

Mercurul se extrage din apă cu o soluție 0,004% de ditizonă în $CCl_4$. Pentru concentrații de 0,001—0,1 μg/l și folosind 20—100 volume de solvent proporția în care se extrage mercurul este de 99,1—99,8%. Ditizonatul de mercur se adsoarbe pe cărbune, se încălzește la 400—500°C și mercurul volatilizat se spectrografiază și se măsoară fotometric la 2536,5 Å [50].

Într-o altă tehnică de analiză, mercurul se reduce, se volatilizează, se antrenează cu argon, se excită cu plasmă și se măsoară la 2536 Å [51].

#### 3.16.3.5. METODE GAZCROMATOGRAFICE

Mercurul organic din apă se reduce la starea metalică prin combustie în flacără și apoi se antrenează și se analizează cu ajutorul unui detector specific. Detecția limită este de 0,02 mg de dimetilmercur.

Dacă se injectează 5 ng de dietilmercur, devierea standard este de 1,72% [52-54].

#### 3.16.3.6. METODE RADIOACTIVE

Proba de apă se îngheață, se supune iradierii și după un anumit interval de timp se măsoară activitatea [55]. În felul acesta se pot determina concentrații de 1 ng Hg/g de apă în 20 ml probă. Pentru compararea rezultatelor se examinează în același fel o probă de apă cu concentrația cunoscută (50 ng Hg/ml). Eroarea relativă este mai mică de 4%.

Metoda de analiză prin activare cu neutroni poate fi folosită și fără înghețarea probei de apă. Un volum de 500 ml probă de apă naturală, acidulată cu HCl, se trece printr-o rășină anionică SB-2, așezată pe un disc filtrant. Discul cu rășina care a reținut anionul $HgCl_4^{2-}$ se supune iradierii. Mercurul se determină prin numărarea izotopului $^{197}Hg$ cu raze γ de 77-KeV și se compară cu un grafic de etalonare. Dacă în apă mercurul este legat în compuși organici, aceștia trebuie descompuși în prealabil cu clor. Detecția limită este de 0,03 ppb [56].

*Observație :* În prezent se studiază condițiile de determinare a mercurului din ape cu ajutorul electrozilor ion-selectivi.

## BIBLIOGRAFIE

1. Chao, T. T.; Jenne, E. A.; Heppting, L. M.: U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 600-D, D13—D15 (1968).

2. West, F. K.; West. P. W.; Iddings, F. A.: Anal. Chem., 38, 1566—70 (1966).

3. West, F. K.; West, P. W.; Iddings, F. A.: Anal. Chim. Acta, 37, 112—21 (1967).
4. Shin, A. A.: Uch.: Zap. Karagand. Med. Inst., 3, 9—10 (1966); C.A., 67, 93857 f (1967).
5. Warburton, J. A.: J. Appl. Meteorol., 4, 565—8 (1965); C.A., 64, 3204 f (1966).
6. Warburton, J. A.; Maher, C. T.: Ibid., pp. 560—4 (1965); C.A., 64, 3204 e (1966).
7. Kosareva, V. G.; Ter-Stepanyants, V. G.: Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzemn. Vod., 1967, 51—4; C.A., 69, 5124 c (1968).
8. Markova, A. N.; Astafeva, E. A.: Byul Nauchn.-Techn. Inform. Min. Geol. i Okhrany Nedr SSSR, 1962, 70—1; C.A., 60, 14253 b (1964).
9. Wichrowska, B.: Rocz. Panstw. Zakl. Hig., 22, 561 (1971); C.A., 76, 37254 f (1972).
10. West, F. K.; West, P. W.; Ramakrishna, T. V.: Environ. Sci. Technol., 1, 717—20 (1967).
11. Chao, T. T.; Fishman, M. J.; Ball, J. W.: Anal. Chim. Acta, 47, 189—95 (1969).
12. Talalaev, B. M.; Mironova, O. N.: Zh. Anal. Khim., 25, 1317 (1970).
13. Uman, G. A.: J. Am. Water Works Assoc., 55, 205—8 (1963).
14. Abdullaev, A. A.; Zakhidov, A. Sh.; Umirbekov, K. U.; Korshunov, Yu. F.: Neitron.-Aktiv. Anal., 1971, p. 113; C.A., 76, 117359 j (1972).
15. Kawabuchi, K.; Riley, J. P.: Anal. Chim. Acta, 65, 271 (1973).
16. Chao, T. T.; Jenne, E. A.; Heppting, L. M.: U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 600 D, D16—D19 (1968).
17. Weiss, H. V.; Lai, M.: Anal. Chim. Acta, 28, 242—8 (1963).
18. Pakhomova, K. S.; Vysotskaya, T. A.; Tr. Yakutskogo Filiala Sibirsk: Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Geol., 16, 75—80 (1963); C.A., 59, 9309 b (1963).
19. Ozerova, N. L.; Volkova, Z. G.: Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzeum. Vod., 1967, 38—43; C.A., 69, 12849 w (1968).
20. Kothny, E. L.: Analyst, 94, 198—203 (1969).
21. Pilipenko, A. T.; Pavlova, V. K.: Zh. Anal. Khim., 27, 1253 (1972).
22. Chao, T. T.: Econ. Geol., 64, 287—90 (1969).
23. Zlatkis, A.; Bruening, W.; Bayer, E.: Anal. Chem., 41, 1692—5 (1969).
24. Borovitskii, V. P.; Miller, A. D.; Shemyakin, V. N.: Geokhimiya, 1966, pp. 483—8; C.A., 65, 1958 a (1966).
25. Korganova, T. S.; Polyakov, V. A.: Sovrem. Metody Issled. Gidrogeol. Inzh. Geol., 1970, p. 84; C.A., 76, 131287 r (1972).
26. Oka, Y.; Kato, T.; Sasaki, M.: Nippon Kagaku Zasshi, 85, 643—7 (1964); C.A., 62, 5065 a (1965).
27. Abdullaev, A. A.; Gureev, E. S.; Grakhov, V. A.; Zhuk, L. I.; Zakhidov, A. Sh.: Izv. Akad. Nauk. Uzb. SSR, Ser. Fiz.-Mat. Nauk., 12, 59—61 (1968); C.A., 69, 12850 q (1968).
28. Asamov, K. A.; Abdullaev, A. A.; Zakhidov, A. Sh.; Karshunov, Yu. F.; Sultanov, A.: Dokl. Akad. Nauk. Uzb. SSR, 26, 26—7 (1969); C.A., 72, 117369 e (1970).
29. Abdullaev, A. A.; Zakhidov, A. Sh.; Grakhov, V. A.: Izv. Akad. Nauk. Uzb. SSR, Ser. Fiz.-Mat. Nauk., 11, 66—8 (1967); C.A., 68, 15998 j (1968).
30. Schiller, P.; Cook, G. B.: Anal. Chim. Acta, 54, 364 (1971).
31. Coyne, R. V.; Collins, J. A.: Anal. Chem., 44, 1093 (1972).
32. DallAglio, M.: Atti. Soc. Toscana Sci. Natur. Pisa, Proc. Verb. Mem., Ser. A, 73, 577—93 (1967); C.A., 68, 6059 b (1968).
33. DallAglio, M.; Gragnani, R.: ibid., 73, 553—76 (1967); C.A., 68, 6060 v (1968).

34. Vasilevskaya, A. E.; Shcherbakov, V. P.; Levehenko, A. V.: Zh. Analit. Khim., 18, 811—15 (1963).
35. Beisova, M. P.; Generalova, V. A.; Fesenko, N. G.: Gidrokhim. Materialy, 40, 184—7 (1965); C.A., 64, 17250 e (1966).
36. Zamislova, S. D.; Ashmarina, N. P.: Vop. Gig. Vody Sanit. Okhr. Vodoemov, 1968, 138—142; C.A., 71, 84350 r (1969).
37. Sokolov, J. Yu.; Shchergoleva, V. D.: Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzemn. Vod., 1967, 47—51; C.A., 69, 5118 d (1968).
38. Ohta, N.; Terai, M.; Jsokawa, M.: Nippon Kagaku Zasshi, 91, 351—4 (1970); C.A., 73, 28693 j (1970).
39. Tsubouchi, M.: Anal. Chem., 42, 1087—8 (1970).
40. Deguchi, M.; Sakai, K.: Bunseki Kagaku, 19, 241—3 (1970); C.A., 72, 136234 y (1970).
41. Dill, M. S.: U. S. At. Energy Comm. Y-1572, avail. Dep. mn; CFSTI, 14 pp (1967).
42. Hinkle, M. E.; Learned, R. E.: U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 650-D, 251—4 (1969).
43. Fishman, M. J.: Anal. Chem., 42, 1462—63 (1970).
44. Kalb, G. W.: At. Absorption Newslett., 9, 84—7 (1970).
45. Joensuu, O. I.: Appl. Spectrosc., 25, 526 (1971).
46. Bailey, B. W.; Lo, F. C.: Anal. Chem., 43, 1525 (1971).
47. Muscat, V. I.; Vickers, T. J.; Andren, A.: Anal. Chem., 44, 218 (1972).
48. Muscat, V. I.; Vickers, T. J.: Anal. Chim. Acta, 57, 23 (1971).
49. Voyce, D.; Zeitlin, H.: Anal. Chim., Acta, 69, 27 (1974).
50. Shater, K. S.; Eremina, A. F.; Semeryakova, A. I.; Smirnov, V. V.; Efremov, A. V.: Zavod. Lab., 36, 1470 (1970).
51. Lichte, F. E.; Skogerboe, R. K.: Anal. Chem., 44, 1321 (1972).
52. Longbottom, J. E., Anal. Chem., 44, 1111 (1972).
53. Chan, Y. K.; Saitoh, H.: Int. J. Environ. Anal. Chem., 3, 133 (1973); C.A., 80, 137119 s (1974).
54. Longbottom, J. E.; Dressman, R. C.; Lichtenberg, J. J.: J. Assoc. Off. Anal. Chem., 56, 1297 (1973).
55. Brune, D.; Jirlow, K.: Radiochim. Acta, 8, 161—4 (1967); C.A., 68, 119148 y (1968).
56. Becknell, D. E.; Marsh, R., II.; Allie, W., Jr.: Anal. Chem., 43, 1230 (1971).

## 3.17. DETERMINAREA INDIULUI, GALIULUI ȘI GERMANIULUI

### 3.17.1. INDIUL

*Fluorometric.* Indiul se coprecipită din apele subterane cu $Fe(OH)_3$. Precipitatul se separă, se dizolvă cu HBr și indiul se extrage cu acetat de butil. Prin adăugare de acid clorhidric indiul se reextrage în mediu apos. Soluția se tratează cu *Rhodamină S* și acid bromhidric și complexul de asociere colorant-bromură de indiu se extrage cu benzen. Intensitatea de fluorescență a fazei organice este proporțională cu concentrația indiului din probă [1]. Sensibilitatea metodei este de 0,05—0,1 μg In/l.

*Radiometric.* Unul sau mai mulți litri dintr-o probă de apă marină se trece prin rășina schimbătoare de ioni Dowex A-1. Indiul se eluează de pe rășină cu HCl. Datorită faptului că eluatul conține și metalele Na, K, Mg și Ca este necesară o nouă separare a indiului prin reținere ca clorocomplex pe anionitul Dowex $AG_2$-X8. După eluare cu HCl soluția se evaporă și indiul se determină din reziduu prin metoda activării cu neutroni [2]. Cantități de ordinul a 1,20 ng In/l se determină cu o eroare de $\pm$0,06 ng/l.

### 3.17.2. **GALIUL**

*Florometric.* Galiul din apele de suprafață se complexează cu *Rodamină C* și se extrage în amestecuri de benzen cu eter sau acetonă. Faza organică se iluminează cu radiații ultraviolete și se măsoară fluorescența rezultată [3]. Interferența metalelor : Au, Tl, Sb și Te se diminuează prin reducerea lor la valențe inferioare cu $TiCl_3$. Fierul trivalent, în concentrații mai mici de 10 mg se reduce la fel cu $TiCl_3$, însă în cantități mai mari trebuiește separat înaintea determinării galiului.

Tot fluorometric, galiul se determină în apa marină, prin complexare cu *5-cloro-2,2', 2'-trihidroxiazobenzen* și extracție în hexan [4].

### 3.17.3. **GERMANIUL**

*Spectrofotometric.* Germaniul se coprecipită din apele naturale cu *fenilfluoronat de Sb* și se extrage în $CCl_4$. Absorbanța soluției la 530 nm este proporțională cu concentrația germaniului [5]. Sensibilitatea metodei este 0,025 mg Ge/l.

Din apele subterane, germaniul se coprecipită cu $Fe(OH)_3$. Precipitatul se separă, se dizolvă și soluția se aduce cu HCl la o aciditate de 9 N. Germaniul se complexează cu *fenilfluoronă*, se extrage în $CCl_4$ și se măsoară absorbanța extractului [6].

Concentrarea germaniului prin coprecipitare poate fi evitată [7]. Proba de apă se acidulează cu HCl și germaniul se extrage inițial cu $CCl_4$. Din extract, metalul se reextrage cu apă distilată. Faza apoasă se tratează cu gelatină și fenilfluoronă și intensitatea colorației se compară cu standarde.

*Spectrochimic.* Germaniul se preconcentrează din probe de apă, acidulate cu HCl, prin extracție în $CCl_4$. Apoi se efectuează o reextracție în fază apoasă cu soluție de acid oxalic și oxalat de amoniu. În felul acesta germaniul se separă de metalele grele.

Urmează precipitarea cu 8-quinolinol, acid tanic și tionalidă, arderea precipitatului la 450°C și analiza spectrografică a germaniului din reziduu [8].

## BIBLIOGRAFIE

1. Mulikovskaya, E. P. : Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzemn. Vod. 1967, 78—83 ; C.A., 69, 5117 c (1968).
2. Matthews, A. D. ; Riley, J. P. : Anal. Chim. Acta, 51, 287—94 (1970).

3. Mulikovskaya, E. P.; Sharykhina, I. N.: Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzemn. Vod., 1967, 72—8; C.A., 68, 72130 u (1968).
4. Liam-Ngog-Thu: Zn. Anal. Khim., 22, 636—7 (1967).
5. Nazarenko, V. A.; Shelikhina, O. I.: Dopov. Akad. Nauk. Ukr. SSR, Ser. B, 29, 824—7 (1967); C.A., 67, 111290 x (1967).
6. Reshetnikova, T. M.: Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzemn. Vod., 1967, 36—8; C.A., 69, 12848 v (1968).
7. Hinca, D. D.: Rev. Chim. (București), 13, 377 (1962); C.A., 58, 350 b (1963).
8. Dong, A. E.: U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 700-B, B242—B244 (1970).

## 3.18. DETERMINAREA TITANULUI, ZIRCONIULUI ȘI TORIULUI

### 3.18.1. TITANUL

*Spectrofotometric.* Urme de titan din ape sărate se extrag, la pH 3, cu 8-quinolinol în prezența apei oxigenate. Apoi se adaugă *tiocianat* de amoniu, compusul rezultat se extrage în oxid de trioctilfosfină și se măsoară absorbanța la 432 nm [1].

O altă metodă spectrofotometrică se bazează pe folosirea reactivului *tichromin* [2]. Proba de apă se acidulează cu HCl și se adaugă apă oxigenată. Soluția se fierbe 10—15 minute și titanul se precipită ca $Ti(OH)_4$ cu amoniac. Precipitatul se filtrează și se fierbe cu $H_2SO_4$ pînă la dizolvare. Se diluează cu apă distilată pînă la un anumit volum și se adaugă soluție 1% de reactiv în 5% acid ascorbic într-o parte alicotă. Soluția se diluează la un anumit volum cu $H_2SO_4$ 5% și se măsoară absorbanța la 443 nm. Metoda este de 12 ori mai sensibilă față de metoda cu apă oxigenată.

*Activarea cu neutroni.* Probele de apă și soluțiile standard se transferă în fiole închise și se iradiază intermitent, timp de 3 zile. Titanul se separă cu un purtător radiochim (solvent de extracție) și se măsoară activitatea [3]. Randamentul chimic este de 50% și metoda permite determinarea a 0,1 μg Ti din probă.

### 3.18.2. ZIRCONIUL

*Spectrofotometric.* Proba de apă sărată (sau din sedimente) se evaporă la uscare și reziduul se umectează cu o soluție de *EDTA*. După eliminarea excesului de complexon prin evaporare, reziduul se încălzește la 500°C, se reia cu HCl 10 N și se oxidează cu $KBrO_3$. Soluția se centrifughează și se trece prin anionitul Dowex-1. Zirconul se eluează cu HCl, se transformă în nitrat și se coprecipită cu $Ce(IO_3)_4$. După separare, precipitatul se dizolvă în HCl, se adaugă *Roșu de Alizarină S* și se măsoară absorbanța lacului la 560 nm [4].

*Fluorometric.* Zirconul se coprecipită, dintr-un volum mare de apă sărată, cu $Al(OH)_3$. Precipitatul se filtrează, se dizolvă în HCl și zirconul se extrage cu *TTA* în benzen. Solventul organic se elimină prin evaporare

la sec, iar materia organică se descompune prin tratarea probei cu $HClO_4$. Zirconul se dizolvă din reziduul cu HCl şi se determină fluorometric cu *morin* [5]. Metoda permite recuperarea zirconului în proporţie de 95%. Conţinutul de zircon dintr-un mare număr de probe analizate s-a situat între limitele 0,011—0,041 μg/l.

Metoda fluorometrică de determinare a zirconului cu morin, în mediu de acid clorhidric, a fost automatizată [6].

*γ-spectrometric.* Hampson [7] descrie o metodă pentru determinarea Zr-95 şi Nb-95 în apele menajere. Ambele elemente se complexează cu acid oxalic, în mediu de acid azotic. La probe se adaugă acid fosforic şi clorat de potasiu pentru a descompune acidul oxalic, rezultînd un precipitat de fosfat de zircon şi de acid niobic. Interferenţa activităţii pămînturilor care se elimină printr-o dublă sedimentare cu fluorură de lantan. Zirconul se separă ca fluorozirconat de bariu. După decontaminarea de alţi izotopi radioactivi, reziduul se calcinează pînă la oxid de zircon. La fel, rezultă şi oxidul de niobiu. În final, activitatea fiecărui izotop se determină prin γ-spectrometrie.

### 3.18.3. TORIUL

Toriul se află în concentraţii extrem de mici în probele de apă şi din această cauză se analizează numai în cazuri foarte rare.

Pentru determinare este necesar să se concentreze toriul din 5—10 litri de apă.

*Metodă spectrofotometrică cu thorin.* În mediu acid, sărurile de toriu formează cu acidul (hidroxi-2-disulfo-3-6-naftilazo-1) 2-benzen un complex de culoare roşie care se examinează la 545 nm.

*Stabilirea curbei de etalonare.* Într-o serie de pahare cu capacitatea de 1 litru se introduc între 0 şi 80 ml soluţie etalon de concentraţie 0,001 g Th/l (238 mg Th $(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ se dizolvă într-un balon cotat de 1000 ml cu apă distilată ; 1 ml din această soluţie se diluează într-un balon cotat de 100 ml cu apă distilată). Se completează la 500 ml cu apă distilată. În fiecare pahar se adaugă 50 mg $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ şi 10 g $NH_4Cl$. După dizolvare prin agitare, timp de 15 minute, se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie alcoolică de albastru de bromtimol 0,1%. Soluţiile se aduc la fierbere pînă cînd începe să se degaje amoniacul şi formează la suprafaţă o coloraţie albastră-verde care indică *pH* 6,5. Se adaugă o picătură soluţie de hidrazină şi se lasă în repaus. După cel mai puţin 2 ore se filtrează prin filtru cu bandă albastră şi se spală precipitatul cu $NH_4Cl$ 10%.

Precipitatul se dizolvă în $HNO_3$ 4 N şi soluţia se evaporă cu atenţie pînă la sec. Se reia reziduul cu 30—40 ml soluţie de $HNO_3$ pentru a avea pH-ul cuprins între 1—1,5.

Soluţiile se transferă în pîlnii de separare şi se tratează cu un volum de tenoiltrifluoracetonă în cloroform (220 g TTA se aduce la 1000 ml cu cloroform) egal cu volumul fazei apoase. Se agită, se lasă să se separe stratele şi extractele se trec în alte pîlnii de separare. Fazele apoase se spală cu 20 ml solvent, care se adaugă la extractele anterioare. Extractele reunite se spală de 2 ori cu cîte 50 ml $HNO_3$ N/10. Din extracte, toriul se reextrage în faza apoasă prin agitare cu $H_3NO_3$ 5 N. După separare,

fazele apoase (nitrice) se evaporă la sec și reziduul se tratează cu 2 ml $HClO_4$. Se evaporă din nou la sec. Reziduul se reia cu 1 ml HCl 1 N și se adaugă 2 ml clorhidrat de hidroxilamină 10%. Se aduce la fierbere și se tratează cu 0,6 ml HCl concentrat și cu 1 ml soluție apoasă de thorin 0,3%. Se lasă să se răcească, se potrivește volumul la 10 ml, după 30 minute se măsoară absorbanța la 545 nm în cuve de 2 cm și se trasează curba de etalonare.

*Modul de lucru.* Un volum de 5—10 litri probă de apă se tratează cu HCl pînă se obține o soluție 0,1 N și se evaporă pînă rămîn aproximativ 0,5 litri. În continuare, se efectuează extracția și examinarea ca și în cazul stabilirii curbei de etalonare [8].

*Metodă spectrofotometrică cu Arsenazo III.* Toriul se concentrează din apele naturale pe rășina Dowex 1-X8, se eluează cu HCl 6 M și se determină spectrofotometric [9].

## BIBLIOGRAFIE


7. Herrmann, M. : Z. Anal. Chem., 190, 78—80 (1962) ; C.A., 58, 5037 g (1963).
2. Nikitina, L. P. ; Basargin, N. N. : Zh. Anal. Khim., 25, 1521 (1970).
3. Hamaguchi, H. ; Kawabuchi, K. ; Onuma, N. ; Kuroda, R. : Anal. Chim. Acta, 30, 335—45 (1964).
4. Sastry, V. N. ; Krishnamoorthy, T. M. ; Sarma, T. P. : Curr. Sci., 38, 279—81 (1969) ; C.A., 71, 53399 j (1969).
5. Shigematsu, T. ; Nishikawa, Y. ; Hiraki, K. ; Nakagawa, H. : Nippon (Kagaku Zasshi, 85, 490—3 (1964) ; C.A., 61, 13043 g (1964).
6. Demmitt, T. F. : U. S. At. Energy Comm., BNWL-SA-166, 11 pp (1965).
7. Hampson, B. L. : Analyst, 88, 529—33 (1963).
8. Thomasson, P. F. ; Ferry, M. A. ; Byerley, W. N. : Anal. Chem., 21, 1239 (1949).
9. Klukhov, G. G. ; Larionova, L. M. ; Gilbert, E. N. : Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Nauk., 1973, p. 87 ; C.A., 79, 100092 f (1973).


## 3.19. DETERMINAREA ALTOR METALE

Referindu-ne la analiza unor metale mai rar întîlnite în probele de apă, în cele ce urmează ne limităm la prezentarea cu totul rezumativă a metalelor determinate și a metodelor aplicate (tabelul 19).

## BIBLIOGRAFIE


1. Portmann, J. E. ; Riley, J. P. : Anal. Chim. Acta, 34, 201—10 (1966).
2. Gilbert, T. R. ; Hume, D. N. ; Anal. Chim. Acta, 65, 451 (1973).
3. Florence, T. M. : J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 49, 255 (1974) ; C.A., 80, 112392 n (1974).

*Tabela 19*

**Determinarea altor metale în probele de apă**

| Metale | Metode de determinare | Metode de separare (concentrare) | Cantitatea determinată | Sursa de apă | Literatură |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Bismut | Fotometrie (ditizonă) | Rășini anionice | 0,025—1,5 μg/l | Apă de mare | (1) |
| | Voltametrie stripping-anodică | — | 0,02 μg/l | Apă de mare | (2, 3) |
| Ceriu | Colorimetric | — | 0,033 μg/ml | Apă de mare | (4) |
| Disprosiu | Spectrofotometric (pirocatecol) | Extracție | — | — | (5) |
| | Activare cu neutroni | — | $2 \cdot 10^{-11}$ g/ml | Ape naturale | (6) |
| Lantan | Activare cu neutroni | — | $10^{-2}$ g/l | Ape naturale | (7) |
| Lantanide | Activare cu neutroni | — | — | Ape din cascade | (8) |
| | Activare cu neutroni | — | — | — | (9, 10, (11) |
| | Fotometric (xilenol-orange) | Dowex 50W-X8 | — | — | (12) |
| Niobiu | γ-spectrometric | — | — | Ape menajere | (13) |
| Osmiu | Titrare (indirectă) | Rășini cationice | — | Ape sărate | (14) |
| | Catalitic Ce(IV)—(As(III) | Rășini cationice | — | Ape sărate | (15) |
| Reniu | Activare cu neutroni | Extracție cu ciclohexanonă | — | Ape sărate | (16) — |
| Reniu | Colorimetrie (rodanură) | Cărbune activ | 2 μg/l | Ape naturale | (17) |
| | | Cărbune activ | 2 μg/l | | |
| Ruteniu | Activare cu neutroni termali | — | 0,03 μg/ml | Ape sărate | (18) |
| Scandiu | — | Coprecipitare cu $Fe(OH)_2$ și piridină | — | naturale sulfatate | (19) |
| | Absorbție atomică | $Fe(OH)_2$ și schimbători de ioni | μg/l | Ape sărate | (20) |
| Staniu | Voltametrie stripinganodică | Coprecipitare cu $Mn(OH)_2$ | $2 \cdot 10^{-11}$ g/ml | Ape naturale Ape naturale | (21, 22) |

*Tabela 19* (continuare)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Tantal | Spectrofotometrie (Rodamină 6zh) | Coprecipitare cu $CaCO_2$, CdS | — | Ape naturale și reziduale | (23, 24, 25) |
| | Catalitic ($H_2O_2$-iodură) | Coprecipitare cu $CaCO_2$ și Extracție cu triotilamină și EDTA | $4 \cdot 10^{-2}$ g/l | Ape naturale și industriale | (27) (27) |
| | Activare cu neutroni | Coprecipitare cu $Fe(OH)_3$ | 0,1 μg Ta/ml | Ape sărate | (28) |
| Ytriu | Spectroscopic | — | — | Ape oceanice | (29) |


4. Krishnamoorthy, T. M. ; Sastry, V. N. ; Sarma, T. P. : Curr. Sci., 37, 454—7 (1968) ; C.A., 69, 99252 t (1968).
5. Kirillov, A. I. ; Makarenko, O. P. ; Vlasov, N. A. : Zavod. Lab., 39, 1 (1973).
6. Abdullaev, A. A. ; Faizullaev, F. ; Kim, A. P. : Aktiv. Anal. Elem. Sostava Geol. Obektov, 1967, 143—8 ; C.A., 70, 50372 p (1969).
7. Abdullaev, L. L. ; Kim, A. ; Faizullaev, F. : Aktiv. Anal. Elem. Sostava Geol. Obektov, 1967, 137—42 ; C.A., 70, 54205 p (1969).
8. Oda, T. : Radioisotopes, 18, 39—43 (1969) ; C.A., 70, 109038 q (1969).
9. Hoegdahl, O. T. ; Melson, S. ; Bowen, V. T. : Advan. Chem., 73, 308—25 (1968).
10. Onuma, T. : Onsen Kogakkaishi, 1967, 133—41 ; C.A., 69, 5098 x (1968).
11. Shigematsu, T. ; Tabushi, M. ; Aoki, T. ; Fujino, O. ; Nishikawa, Y. ; Goda, S. : Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 45, 307—17 (1967) ; C.A., 68, 98528 e (1968).
12. Nevorol, Vl. ; Fresenius : Z. Anal. Chem., 268, 189 (1974).
13. Hampson, B. L. : Analyst, 88, 529—33 (1963).
14. Sharma, N. N. ; Parekh, J. M. : Bull. Nat. Inst. Sci. India, 38, 236—9 (1968) ; C.A., 72, 24451 k (1970).
15. Sharma, N. N. ; Parekh, J. M. ; Dave, G. N. ; Datar, S. S. : Indian J. Chem. 4, 294 (1966) ; C.A., 65, 11976 f (1966).
16. Scadden, E. M. : U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD 668982, 34 pp (1968).
17. Nechaeva, A. A. : Inform. Sb. Vses. Nauchn. Geol. Inst., 51, 151—4 (1961) ; C.A., 59, 8473 f (1963).
18. Dixon, B. W. ; Slowey, J. F. ; Hood, D. W. : AEC Acession No. 43086, Rept. No. TID-23295, 22 p (1966) ; C.A., 66, 118724 e (1967).
19. Bolepolskii, M. P. ; Gumbar, K. K. ; Popov, N. P. : Tr. Vses. Nauchn.-Issled. Geol. Inst., 117, 49—52 (1964) ; C.A., 11530 h (1965).
20. Chau, Y. ; Wong, P. : Talanta, 15, 867—70 (1968).
21. Florence, T. M. : ibid., 51, 191 (1974) ; C.A., 81, 16593 d (1974).
22. Portretnyi, V. P. ; Malyuta, V. F. ; Khuiko, V. T. : Zh. Anal. Khim., 28, 1337 (1973).
23. Pets, L. I. ; Aleskovskii, V. B. : Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Technol., 9, 22—6 (1965) ; C.A., 65, 5216 d (1966).

24. Pets, L. I.; Aleskovskii, V. B.; Miller, A. D.: Metodika i Tekhn. Razvedki, Leningrad, Sb., 50, 93—6 (1965); C.A., 64, 9432 g (1966).
25. Pets, L. I.; Aleskovskii, V. B.; Miller, A. D.: Zh. Prikl. Khim., 39, 1190—2 (1966); C.A., 65, 8553 h (1966).
26. Pets, L. I.; Miller, A. D.: Tr. Tallin. Politekh. Inst., Ser. A, 236, 13—18 (1966); C.A., 67, 14695 a (1967).
27. Ibid., 238, 133—46 (1966); C.A., 67, 14696 b (1967).
28. Hamaguchi, H.; Kuroda, R.; Hosohara, K.; Shimizu, T.: Nippon Genshiyoku Gakkaishi, 5, 662—5 (1963); C.A., 61, 11756 a (1964).
29. Romanov, V. I.; Eremeeva, L. V.: Ekspress-Inform., Morsk. Gidrofiz. Inst., Akad. Nauk. Ukr. SSR, 1969, 98—105; C.A., 73, 18398 c (1970).

# 4. ANALIZA SUBSTANȚELOR ORGANICE DIN APĂ

## 4.1. DETERMINAREA CARBONULUI ORGANIC

Este vorba de determinarea globală a substanțelor organice din apă prin intermediul măsurării conținutului de carbon organic.

O mare parte dintre metode se axează pe oxidarea substanțelor organice cu soluții titrate de oxidanți ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ etc.) și retitrarea excesului cu reducători.

Carbonul organic din ape se poate oxida cu un curent de oxigen pînă la bioxid de carbon și apoi acesta se determină manometric, volumetric, cromatografic etc.

### 4.1.1. METODE VOLUMETRICE

*$K_2Cr_2O_7$ și $KMnO_4$.* Apele bogate în carbonați se fierb mai întîi cu acid sulfuric pentru eliminarea bioxidului de carbon [1]. La probă se adaugă o soluție titrată de bicromat de potasiu și se fierbe în continuare, în mediu de acid sulfuric. După răcire, se titrează excesul de oxidant cu soluția unui reductor (sare Mohr, de exemplu). Pentru 120—1 200 μg C organic, în prezența a 0—900 mg clor, eroarea este de sub 10%.

Rezultate mai bune se obțin dacă descompunerea substanțelor organice din apă de către bicromatul de potasiu este catalizată cu $Ag_2SO_4$ [2].

Obenaus [3] discută o titrare cu $KMnO_4$ pentru determinarea humusului din apa potabilă. Proba martor se obține trecînd o parte din probă pe o coloană cu Wofatit EW sau ES pentru a absorbi humusul. Proba de apă se titrează înainte și după trecerea prin coloană. Astfel se face distincție între consumul de $KMnO_4$ de către alte substanțe organice și de către humus.

În urma unor cercetări comparative [4] s-a ajuns la concluzia că în timp ce bicromatul de potasiu oxidează 90—96% din materia organică, permanganatul de potasiu nu poate oxida mai mult de 30—40% din aceeași materie. Rezultate foarte bune se obțin dacă oxidarea substanțelor organice se efectuează cu persulfat de amoniu, dar acest procedeu nu se poate aplica analizei apelor reziduale deoarece se pierd compușii volatili.

Înaintea aplicării acestor procese de oxidare cu bicromat, permanganat sau persulfat se recomandă neutralizarea probelor de apă cu borax [5] pentru reținerea acizilor organici volatili.

*Hidroxizi alcalini.* Substanțele organice se descompun cu persulfat de amoniu și nitrat de argint, în prezența acidului sulfuric, prin fierbere la 200—250°C, timp de 60 minute [6]. Bioxidul de carbon rezultat, se captează și se barbotează printr-o soluție de hidroxid de bariu. Precipitatul de $BaCO_3$ se titrează cu acizi.

## 4.1.2. METODE CONDUCTOMETRICE ȘI COULOMETRICE

Pentru determinarea *carbonului solid* din apele sărate, un volum de 0,5—2 litri probă de apă se filtrează printr-un filtru Gouch [7]. Filtrul cu reziduu se supune calcinării în curent de oxigen, la 700°C. Gazele rezultate din combustie se spală, trecînd prin soluții care rețin interferențele și bioxidul de carbon se absoarbe în NaOH 0,01 N. Determinarea se efectuează prin măsurarea *conductanței electrice*. Pentru 350 μg de carbon pe litru, eroarea este de 4%.

Tot conductometric se determină carbonul organic dizolvat în probe de apă sărată [8]. Un volum de 5 ml probă de apă se oxidează într-un aparat cu soluție de bicromat de argint-bicromat de potasiu-acid sulfuric. Gazele rezultate se antrenează cu un curent de oxigen într-un tub care conține permanganat de argint, încălzit la 550°C, pentru oxidarea completă a carbonului la dioxid de carbon. Gazul se deshidratează cu perclorat de magneziu, se purifică de oxizii de azot cu dioxid de mangan și se absoarbe într-o soluție de NaOH 0,01 N, căreia i se măsoară scăderea conductanței. Rezultatul analizei se înregistrează automat. După punerea la punct a aparatului, o singură analiză durează 20 de minute.

Enrhardt [9] utilizează un *autoanalizator* pentru determinarea conductometrică a carbonului organic din apa sărată. Compușii care conțin carbon organic se oxidează cu persulfat de potasiu ca sursă de oxigen și prin iluminare cu radiații ultraviolete. Bioxidul de carbon se absoarbe în soluție diluată de hidroxid de sodiu și se măsoară conductanța.

*Determinarea coulometrică.* După descompunerea carbonaților, substanțele organice se oxidează cu un amestec de bicromat de potasiu și bicromat de argint în prezență de acid sulfuric, la 130°C. Bioxidul de carbon se conduce într-o celulă coulometrică și se măsoară automat [10]. Pentru concentrații de 2 mg C pe litru de apă sărată eroarea este de ±5%.

## 4.1.3. METODE SPECTROMETRICE ÎN INFRAROȘU

Proba de apă poluată organic se trece într-un balon de combustie cu un curent de oxigen pentru a transforma întreaga cantitate de carbon în bioxid de carbon și se măsoară prin spectrometrie în infraroșu [11]. Înălțimea picurilor se compară cu grafice trasate cu probe, al căror conținut în materii organice este cunoscut. Bineînțeles că metoda presupune eliminarea prealabilă a carbonului anorganic. Sensibilitatea este de 0,1 mg C/l.

În prezent, cercetările se orientează spre scăderea volumului probei de apă luată în analiză și spre creșterea rapidității și sensibilității metodei spectrometrice în infraroșu. Astfel, West [12] determină 0,004% C

prin utilizarea unei probe de 10 μl, injectată direct cu o seringă într-o cameră de combustie, pe bază de oxid de cupru. Automat, se pot analiza 10—12 probe pe oră.

Sensibilitatea determinării carbonului din apele poluate cu un Analizor Carbonaceous cu dublu canal este de 5 ppm [13].

### 4.1.4. METODE CROMATOGRAFICE

Carbonul liber sau total din apele sărate suferă o combustie pe cale umedă și gazul rezultat se cromatografiază [14]. Ca gaz purtător se utilizează heliu [15] sau azot [16, 17].

Prin metoda combinată *gaz cromatografie-spectrometrie de masă* au putut fi identificați aproximativ 200 de compuși în efluenții industriali [18].

Aceeași metodă se folosește pentru identificarea impurităților de substanțe organice neutre, după concentrarea acestora pe rășina macroreticulară polistiren XAD-2 [19].

Cantități de ordinul $10^{-10}$—$10^{-14}$% din compușii organici volatili ($C_{1-14}$) se pot separa, concentra și determina prin antrenare cu aer sau azot direct într-o coloană *gaz-cromatografică* [20].

Pentru determinarea compușilor organici din ape se folosesc cu bune rezultate și metodele : gaz lichid cromatografie [21] și cromatografie pe strat subțire [22].

S-au efectuat studii [23] privind concentrarea substanțelor organice din apa potabilă cu acetofenonă, uscare la aer și s-a ajuns la concluzia că metoda de concentrare prin absorbție pe cărbune activ este mai eficientă. În continuare, determinările s-au efectuat prin metoda gaz-cromatografică izotermală sau la temperatură controlată, cu detectori de flacără ionizantă sau captură electronică.

Lure [24] prezintă o schemă sistematică pentru analiza poluanților organici în apele naturale și reziduale. Poluanții se absorb pe cărbune (mangal) și de pe cărbune se extrag cu eter etilic și cu un azeotrop format între alcool metilic și diclorpropan. Prin tratări ulterioare, materialul se divide în următoarele grupe de substanțe : insolubile în $CHCl_3$, solubile în alcool metilic, solubile în cloroform, insolubile în eter etilic, solubile ușor în apă ; compuși bazici, amfoteri sau acizi ; fenoli și alți acizi slabi ; compuși neutri. După izolare, aceste grupe se analizează gazcromatografic.

## BIBLIOGRAFIE

1. Kogan, S. S. ; Mikheeva, N. I. : Org. Veshchestvo Podzemn. Vod. Ego Znachenie Neft. Geol., 1967, 224—35 ; C.A., 70, 117965 e (1969).
2. Bolberitz, K. ; Hegyessy, L. : Hidrol. Kozl., 42, 258—66 (1962) ; C.A., 61, 15834 b (1964).
3. Obenaus, R. : Limnologica, 4, 321—2 (1966) ; C.A., 67, 67466 h (1967).
4. Tuerkoelmez, S. : Vom Wasser, 31, 153—80 (1964) ; C.A., 63, 14530 e (1965).

5. Brodovskaya, A. A.: Byul. Nauchn.-Tekhn. Inform. Gos. Geol. Kom. SSSR, Otd. Nauchn.-Tekhn. Inform. Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Mineraln Syrya, 1964, pp. 71—3; C.A., 63, 8026 d (1965).
6. Togashi, T.; Hirayama, M.: Kogyo Yosui, 91, 29—33 (1966); C.A., 69, 61392 a (1968).
7. Szekielda, K. H.: J. Cons., Cons. Perma. Int. Explor. Mer., 32, 318—43 (1969); C.A., 71, 53400 c (1969).
8. Kreg, J.; Szekielda, K. H.: Z. Anal. Chem., 207, 338—46 (1965); C.A., 62, 7502 f (1965).
9. Enrhardt, M.: Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr., 16, 393—7 (1969); C.A., 71, 128533 j (1969).
10. Lyutsarev, S. V.: Gidrokhim. Mater., 49, 207—14 (1969); C.A., 71, 73884 s (1969).
11. Kramig, G.; Schaffer, R. B.: Ind. Water Eng., 2, 16—18 (1965); Anal. Chem. 39, No. 5, April 1967, 278 R.
12. West, D. L.: Anal. Chem., 36, 2194—5 (1964).
13. Jones, R. H.; Dageforde, A. F.: ISA Trans., 7, 267—72 (1968); C.A., 71, 24588 q (1969).
14. Oppenheimer, C. H.; Coreoran, E. F.; Van Arman, J.: Limnol. Oceanog., 8, 487—8 (1963).
15. Fredericks, A. D.; Hood, D. W.: At. Energy Comm., AD 618932, Avail. CFSTI, 107 pp (1965).
16. Menzel, D. W.; Vaccaro, R. F.: Limnol. Oceanog., 9, 138—42 (1963); Anal. Chem., 39, No. 5, Aprilie 1967, 279 R.
17. Eggertsen, F. T.; Stross, F. H.: Anal. Chem., 44, 709 (1972).
18. Webb, R. G.; Garrison, A. W.; Keith, L. H.; McGuire, J. M.: U. S. Nat. Tech. Inform. Serv. PB Rep., No. 224947/2 GA, p. 94 (1973).
19. Burnham, A. K.; Calder, G. V.; Fritz, J. S.; Junk, G. A.; Svec, H. J.; Vick, R.: J. Am. Water Works Assoc., 65, 722 (1973).
20. Kaiser, R.: Haus Tech., Essen, Vortragsveroeff., 1972, p. 13; C.A., 77, 168453 p (1972).
21. Zsolnay, A.: J. Chromatogr., 90, 79 (1974).
22. Dietz, F.; Koppe, P.: Haus Tech. Essen, Vortragsveroeff., 1972, p. 17; C.A., 77, 168452 n (1972).
23. Andelman, J. B.; Shapiro, M. A.; Ruppel, T. C.: Purdue Univ., Eng. Bull., Ext. Ser., 118, 220—34 (1965).
24. Lurie, Yu. Yu.: Gidrokhim. Materialy, 45, 227—36 (1967); C.A., 67, 93842x (1967).

## 4.2. DETERMINAREA ALCOOLILOR

*Alcoolii alifatici* din ape se separă şi se concentrează prin distilare [1]. Apoi se transformă în alchil-nitriţi şi se măsoară spectrofotometric la 355,5 nm. Pentru 0,3—0,5 mg alcooli/l eroarea este de 20%.

*Alcoolul metilic.* După separare prin distilare, se oxidează la aldehidă cu ajutorul permanganatului de potasiu. Apoi se cuplează cu reactivul Schiff (fuxină decolorată cu sulfit de sodiu în mediu de acid sulfuric) şi se compară colorimetric cu o serie de soluţii etalon [2].

*Hexadecanolul.* Se extrage în benzen şi se determină fotometric [3]. Proba de apă se extrage cu benzen şi după separarea fazelor, extractul

benzenic se completează la 15 ml și se deshidratează cu 1 g sulfat de sodiu. O parte alicotă de 3 ml se amestecă cu 1 ml soluție de benzen (preparată special) și se ține timp de 20 minute la 65—70°C. Apoi se agită cu 1 ml NaOH 1 N, timp de 1—2 minute. După separarea straturilor, faza benzenică se deshidratează cu sulfat de sodiu, se examinează intensitatea culorii pe un filtru albastru și se raportează la un grafic de etalonare. Pentru 0,06—1 mg hexadecanol/l, eroarea este de ±6,4%.

*Alcoolul amilic.* Pentru determinare se utilizează reacția de condensare cu aldehidă salicilică, în mediu de acid sulfuric [2]. Intensitatea compusului galben care rezultă se compară cu o serie de soluții etalon.

*Ciclohexanolul.* Se determină colorimetric cu difenilamină [2].

## BIBLIOGRAFIE

1. Sokolova, L. P.; Kaplin, V. T.: Gidrokhim. Mater., 47, 203—8 (1968); C.A., 70, 60613 g (1969).
2. Ghimicescu, G.; Hincu, I.: Chimia și controlul poluării apei, Editura tehnică, București, 1974.
3. Vorobeva, R. V.: Gigiena i Sanit., 31, 49—53 (1966); C.A., 65, 6915 h (1966).

## 4.3 DETERMINAREA ALDEHIDELOR ȘI CETONELOR

*Formaldehida.* Se determină colorimetric cu reactiv Schiff [1], cu fenilhidrazină [2] sau cu acid cromotropic [3].

10 ml probă de apă reziduală se refluxează cu 20 ml $H_2SO_4$ 1%, timp de 30 minute, la 60°C. După răcire, proba se diluează la 50—100 ml. O parte alicotă de 10 ml se tratează cu 1 ml HCl conc. și 5 ml *soluție Schiff.* Se lasă în repaus, timp de o oră, pentru dezvoltarea culorii și se măsoară absorbanța pe filtru verde.

Un volum de 10 ml probă de analizat, se transferă într-o pîlnie de separare și se tratează cu 2 ml *clorhidrat de fenilhidrazină* 7,5%. După 10 minute, se adaugă 1 ml fericianură de potasiu 5%, se omogenizează prin agitare și se lasă în repaus 5 minute. Soluția se tratează cu 10 ml KOH 30% și cu 10 ml alcool izopropilic. După 30 minute se măsoară absorbanța la 530 nm.

Formaldehida se distilă din 50—100 ml probă de apă, acidulată cu $H_2SO_4$. 1 ml din distilat se introduce într-o eprubetă gradată și se tratează cu 5 ml *acid cromotropic.* Eprubeta se introduce, timp de 15 minute, într-o baie la fierbere. După răcire, se completează cu apă distilată pînă la un volum total de 6 ml, și absorbanța compusului roșu se măsoară fotocolorimetric.

*Acetaldehida.* Reacționează cu soluție Schiff (fuxină) decolorată, formînd un produs de condensare în mediu de acid sulfuric, care se colorimetrează [3].

*Furfurolul.* Se poate determina în ape prin metoda spectrofotometrică în ultraviolet [4]. Legea Beer se verifică în intervalul 0,6—3 mg furfurol/l ml

Mai sensibilă este metoda de determinare colorimetrică care utilizează *anilina* [3, 5]. 25 ml probă de apă se tratează cu 1 ml soluție de anilină proaspăt distilată (amestecată cu un volum egal de acid acetic 80%). După 10 minute se adaugă 9 ml alcool izoamilic și se agită. Se lasă în repaus, timp de 15 minute și apoi faza organică care conține bază Schiff, rezultată în reacția dintre furfurol și anilină, se trece într-o eprubetă uscată. Intensitatea culorii se compară cu o serie de soluții tratate la fel și care conțin între 0,1—3 mg furfurol.

*Acetona, 2-butanona și butiraldehida* se separă din apele sărate și se determină prin metoda gaz-lichid-cromatografică [6]. În acest scop se utilizează un amestec 10% de Carbowax 20 M în Chromosorb *W*, într-o coloană la 95°C. Antrenarea se efectuează cu heliu și examinarea cu un detector ionizant de hidrogen.

*Acetona* se determină colorimetric pe baza descreșterii intensității colorantului uranin [7].

*Acetofenona* se separă prin extracție în hexan normal și se determină prin măsurarea absorbanței extractului la 237—239 nm [8].

*Ciclohexanona.* Se determină pe baza reacției cu sarea de diazoniu a acidului 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic, cînd rezultă un colorant azoic, susceptibil de a fi măsurat fotometric [3]. Interferența datorită oxidării ciclohexanolului (eventual prezent) se elimină prin adăugare de urotropină. De asemenea, autocombinarea reactivului se elimină cu ajutorul metabisulfitului de sodiu.

Pentru determinare, 10 ml probă de apă se transferă într-un balon cotat de 100 ml și agitînd continuu, se tratează cu 1 ml soluție de reactiv (50 mg sare monosodică se dizolvă în 20 ml $H_2SO_4$ 0,05 N, se conservă în sticle de culoare închisă), 1 ml urotropină 20%, 1 ml nitrit de sodiu 1%, 1 ml metabisulfit de sodiu 50% și 1 ml NaOH 1%. Soluția se lasă în repaus 5 minute, se aduce balonul la semn cu apă distilată, se examinează absorbanța la 540 nm și se raportează la un grafic de etalonare, trasat între 0 și 4 mg ciclohexanonă.

*Compușii carbonil* din apele naturale se determină prin transformarea în hidrazone, care se extrag cu eter de petrol [9, 10]. Extractul se alcalinizează cu NaOH în alcool etilic și se măsoară densitatea optică a stratului apos la 460 nm. Curba de calibrare se trasează cu un amestec de formaldehidă, izobutiraldehidă și salicilaldehidă. Metoda permite determinarea unor cantități de compuși carbonil în intervalul 0—7,2 microechivalenți/l.

## BIBLIOGRAFIE

1. Kolalova, E. : Sb. Vysoke Skoly Chem. Technol. Praze, Technol. Vody, 5, 55—9 (1962) ; Anal. Chem., 39, No. 5 Aprilie 1967, 280 R.
2. Tudor D. Ionescu ; Șerban Constantinescu ; Georgel Margoci ; Maria Moțoc ; Ion Petre : Analiza apelor, Editura tehnică, București, 1968.
3. Ghimicescu, G. ; Hîncu, I. : Chimia și controlul poluării apei, Editura tehnică, București, 1974.
4. Kuznetsov, P. I. : Nauchn. Tr., Omsk. Med. Inst., 86, 87—90 (1968) ; C.A., 73, 52130 u (1970).

5. Kelus, J.; Wawiernia, K.: Rocz. Panstw. Zakl. Hig., 23, 1—6 (1972); C.A., 77, 69840 f (1972).
6. Corwin, J. F.: Bull. Mar. Sci., 19, 504—9 (1969). Anal. Chem., 43, No. 5, 386 R (1971).
7. Karyakin, A. V.: Zh. Prikl. Spektrosk., 13, 468—71 (1970); C.A., 74, 494436 p (1971).
8. Boldina, Z. N.: Gig. Sanit., 32, 65—6 (1967); C.A., 67, 120067 (1967).
9. Semenov, A. D.; Kishkinova, T. S.: Gidrokhim. Materialy, 44, 83—7 (1968); C.A., 69, 30025 d (1968).
10. Semenov, A. D.: Probl. Anal. Khim., 1, 210—14 (1970); C.A., 74, 130219 s (1971).

## 4.4. DETERMINAREA ACIZILOR ORGANICI

### 4.4.1. METODE VOLUMETRICE, ȘI POTENȚIOMETRICE

*Acizii volatili* din apele reziduale se separă pe o coloană cromatografică [1]. După filtrarea probei de apă, acizii organici se absorb pe acid silicic într-un creuzet Gouch sau de sticlă cu masă filtrantă. Apoi se eluează cu un amestec de cloroform, alcool butilic normal și soluție de bissulfat de sodiu. Cantitatea de acizi eluați se determină prin titrare cu NaOH 0,02 N în alcool metilic absolut.

Metoda de titrare a acizilor volatili cu NaOH poate fi utilizată și după simpla separare a acestora prin distilare [2].

*Acizii organici cu greutate moleculară mică* se separă și se determină printr-o tehnică asemănătoare [3]. Într-o coloană se introduce silicagel, amestecat cu o cantitate de benzen echivalentă cu apa din silicagel. La partea superioară a coloanei se introduc 0,5 g silicagel uscat. Proba de apă reziduală se neutralizează în prezența de fenolftaleină, se filtrează și se evaporă la sec pe o baie de apă. Reziduul se dizolvă în $H_2SO_4$ 1 N și apoi 1 ml din această soluție, care conține 15—30 mg de acizi organici, se plasează la partea superioară a coloanei. Acizii *capronic* și *valeric* se eluează cu benzen, acidul *butiric* se eluează cu alcool butilic 2% în benzen, acidul *propionic* se eluează cu alcool butilic 5% în benzen, acidul *acetic* cu alcool butilic 20% în benzen și acidul *formic* cu alcool butilic 30% în benzen. Cîte 2 ml din fiecare efluent se diluează cu 2 ml alcool etilic neutralizat și se titrează cu KOH 0,02 N în alcool, în prezența fenolftaleinei ca indicator. Eroarea relativă este de 3,5%.

*Acizii organici* din apele subterane se separă cu ajutorul schimbătorilor de ioni și se determină volumetric [4]. Proba se trece printr-o coloană cu cationit KU-2 sau anioniții AN-22 și AV-17. Acizii organici reținuți se eluează de pe rășina AV 17 cu carbonat de amoniu. Soluția se alcalinizează cu NaOH și se evaporă la uscare. Reziduul se dizolvă în HCl și după eliminarea bioxidului de carbon, acizii organici se extrag cu eter etilic. Extractul se titrează, în mediu de eter-butanol, cu o soluție de hidroxid de sodiu.

*Acizii humici* se determină în ape prin titrare cu $KMnO_4$ [5].

*Acizii organici* din apele naturale se determină prin titrare *potențiometrică* cu soluție de butirat de sodiu [6]. Un volum de 100—250 ml probă

de apă se trece printr-o coloană cu rășini schimbătoare de ioni : cationit KU-2 sau anioniții AN-22 și AV-17.

Acizii se eluează cu 100 ml soluție de carbonat de amoniu 2 N ; eluatul se tratează cu 2 ml NaOH și soluția se evaporă la uscare pe o baie de apă. Reziduul se dizolvă în 0,5 ml de apă, se tratează cu indicator albastru de timol, se neutralizează pînă la coloratie roz cu HCl N și se transferă într-un tub de centrifugă. În continuare, se diluează la 1 ml cu apă distilată și se încălzește pe baie de apă, timp de 1 minut. Acizii organici se centrifughează cu 2 ml eter și la extrac se adaugă 0,5 ml de alcool butilic. Soluția se titrează potențiometric cu butilat de sodiu în alcool butilic.

Într-un alt procedeu [7] acizii organici din apele subterane se distilă cu vapori și se titrează potențiometric cu hidroxid de bariu 0,01 N. Din inflexiunile curbei de titrare se pot identifica diferiți acizi prezenți în probe.

*Acizii volatili și nevolatili* se determină prin titrare potențiometrică, atît în apele naturale cît și în cele contaminate [8]. Dintr-o probă se analizează acizii organici totali, iar din altă probă se analizează acizii volatili după distilare. Și prin diferență rezultă cantitatea de acizi nevolatili. Pentru concentrarea acizilor se folosesc rășinile AV-17 sau Dowex 1X4, iar pentru determinare se utilizează titrarea potențiometrică în mediu neapos.

*Acidul butiric* din apele reziduale se determină prin titrare potențiometrică, în prezența unor cantități mari de NaCl și HCl [9]. 50—200 ml probă de apă se neutralizează cu NaOH 20%, se acidulează cu $H_3PO_4$ concentrat și acidul butiric se distilă într-un vas de 200 ml. Distilatul se fierbe 30 de minute cu un condensor de refluxare, se răcește la temperatura camerei și se titrează potențiometric cu soluție de hidroxid de potasiu 0,01 N, utilizînd un electrod normal de sticlă și un electrod standard de calomel. Eroarea relativă este de 5—10% pentru 10—100 mg de acid butiric liber/l.

## 4.4.2. METODE COLORIMETRICE ȘI SPECTROFOTOMETRICE

*Acidul formic.* După reducere la formaldehidă cu strunjitură de magneziu, acidul formic din apele naturale se extrage și se determină colorimetric [10]. În metodă nu interferă mai puțin de 500 μg fenoli și un exces de 100 de ori mai mare de alți acizi organici. Sensibilitatea este de 1 μg acid formic/probă, iar precizia ±20%.

*Acidul lactic.* În prezența acidului sulfuric, acidul lactic din apă se transformă în acid acetic și după adăugare de α-*naftol* se măsoară intensitatea coloratiei soluției [11]. Probele se concentrează inițial prin evaporare și apoi acidul lactic se separă prin extracție cu butanol și reextracție cu NaOH. Legea Beer se verifică între 5—100 μg de acid lactic.

*Acidul malic.* Printr-o serie de evaporări, acidul malic se concentrează și apoi se oxidează cu $KMnO_4$. În final se face să reacționeze cu 2,4-*dinitrofenilhidrazină* și se măsoară spectrofotometric la 554 nm [12]. Sensibilitatea metodei este de 50 μg acid malic pe litru de apă naturală.

*Acidul benzoic.* Din ape, acidul benzoic se extrage cu eter etilic și se reextrage cu NaOH. Se ajustează *p*H-ul la valoarea 3—4 cu HCl și se măsoară absorbanța soluției de benzoat de sodiu, la 230 nm [13].

*Amestec de acizi alifatici.* La proba de apă se adaugă coagulant [14] și se filtrează. Un volum de 2 ml din filtrat se tratează cu 5 ml de acid etilenglicol și se încălzește 10 minute pe o baie de apă. După răcire la temperatura camerei se adaugă 2 ml soluție 10% de clorhidrat de hidroxilamină și 8 ml soluție 4,5 N de hidroxid de sodiu. Apoi soluția se amestecă cu 20 ml soluție de $FeCl_3$ și se diluează la 100 ml. Se lasă în repaus 10 minute și se măsoară absorbanța. Metoda este mai simplă și mai comodă față de metoda originală a lui Montgomeri, bazată pe distilare.

*Acidul acrilic* și urme din alți acizi carboxilici s-au determinat spectrofotometric din ape, prin complexare cu Albastru de metilen [15]. Metoda se recomandă pentru determinarea polianionilor din apele sărate în intervalul de concentrații 1—6 ppm. Eroarea este de 0,1 ppm.

*Amino-acizii* din apele sărate se separă prin cromatografiere pe hîrtie [16]. Spoturile se decupează, se efectuează extracția în alcool metilic și se măsoară absorbanța la 520 nm. Eroarea este de ±4% pentru 2,5—12,5 μg de aminoacizi.

*Acizii humici.* Un volum de 250 ml probă de apă se tratează cu 5 ml de acid sulfuric concentrat și se agită, timp de 30 secunde, cu 25 ml alcool amilic. Extractul se separă și se agită 10 secunde cu hidroxid de sodiu 0,5%. După 10 minute, stratul alcalin se filtrează și se examinează spectrofotometric la 420 nm [17]. Rezultate bune se obțin și prin extracție cu alcool butilic [18] în locul alcoolului amilic.

În lucrări de o mai mare amploare [19, 20] se analizează separarea și determinarea acizilor humici și fulvici prin diferite metode : spectrofotometrice, polarografice, cromatografice, raze X etc.

*Acidul dezoxiribonucleic* (DNA) reacționează cu acidul diaminobenzoic dihidrocloric. Reacția se folosește pentru determinarea fluorometrică a DNA în apele sărate [21].

Constituenții ai acizilor nucleici, DNA și RNA, din apă sărată se concentrează prin absorbție pe $BaSO_4$ precipitat in situ. După separare și eliberare prin hidroliză se determină colorimetric în UV [22].

*Acizii grași* se pot determina indirect în ape. După extracție cu clorofom, se complexează cantitativ cu Cu-trietanolamină și apoi Cu se determină prin spectrofotometrie de absorbție atomică [23].

## 4.4.3. METODE POLAROGRAFICE

Conținutul total de *acizi monocarboxilici* din ape se poate determina și polarografic [24]. Probele se introduc într-un electrolizor echipat cu un dispozitiv pentru barbotarea prin soluție a unui curent de hidrogen. Drept catod este utilizat un electrod picurător de mercur, iar anodul este constituit dintr-un strat de mercur, așezat pe fundul celulei electrolitice. Sensibilitatea metodei pentru suma acizilor acetic, propionic și butiric este de 0,01 mg/l.

*Acidul nitrilotriacetic,* NTA, se determină polarografic la —0,8 v, după separare cu schimbători de ioni [25] sau după complexare cu cadmiu [26].

Același acid se determină polarografic după complexare cu indiu [27]; prin polarografie cu undă catodică diferențială, după complexare cu plumb [28]; oscilopolarografic automat după complexare cu bismut [29].

### 4.4.4. METODE CROMATOGRAFICE

*Cromatografie pe hîrtie*

Metoda cromatografiei centrifugale pe hîrtie a fost utilizată de Deyl și Rosmus [30] pentru determinarea din ape a acizilor : *alifatici* ca săruri de sodiu sau amoniu, *hidroxamici*, *esterilor* 2,4-dinitrobenzil ; *fenolilor* ca acizi priloxiacetici și *aminoacizilor*. Starikova și Korzhilova [31] dau detalii privind analiza cromatografică pe hîrtie a aminoacizilor fixați în ape.

Acizii carboxilici nevolatili se separă și se determină din apele naturale prin cromatografia pe hîrtie [32]. Inițial, acizii se separă în 4 fracțiuni și apoi fiecare fracțiune este separată prin cromatografie pe hîrtie. Cele 4 fracțiuni sînt : a) acizii *piruvic*, *fumaric*, *glutaric* și *adipic* ; b) acizii *succinic* și *lactic* ; c) acizii *oxalic* și *galic* ; d) acidul *citric*.

*Acizii naftenici* din ape se determină prin metoda capilarluminiscentă [33]. În acest scop, la 150 ml probă de analizat cu *p*H 3 se adaugă 15 ml cloroform și se agită pentru extracția acizilor naftenici. Cu ajutorul unui tub capilar, o parte din extract se transferă pe o hîrtie cu dimensiunile de 0,8/50 cm. Hîrtia se transferă într-un tub de testare care conține 3—4 ml de ester de sodiu neluminiscent și apoi se face contactul între capătul de jos al hîrtiei și esterul de sodiu. Se închide tubul ermetic și se cromatografiază 25—30 de ore. Apoi hîrtia se usucă la lumină ultravioletă și se determină limitele zonelor și culoarea de luminiscență a acizilor naftenici. Conținutul de acizi naftenici se determină prin comparare cu o curbă de etalonare.

*Cromatografie pe coloană.*

Urme de acid *butiric*, *propionic* și *acetic* în apele puternic mineralizate se determină prin repartiția pe o coloană cu silicagel [34]. Proba, de 50—200 ml, se extrage cu 10—40 ml eter etilic. După alcalinizare la aprox. 50°C stratul apos se evaporă pînă la 10—15 ml. Reziduul se acidulează și acizii organici se extrag cu eter. Apoi cu ajutorul unui volum mic de soluție apoasă alcalină, acizii organici se izolează din stratul eteric. Faza apoasă se supune evaporării pentru eliminarea urmelor de eter, se adaugă acid sulfuric și soluția se trece pe coloana cu silicagel. Apoi acizii organici se eluează cu amestecuri formate între alcool butilic și cloroform.

Pentru separarea și determinarea acizilor *butiric*, *propionic* și *acetic* din apele naturale [35] proba se introduce în coloana cu silicagel și se eluează cu un volum dintr-o soluție de alcool 0,1% în $CHCl_3$ de trei ori mai mare decît volumul silicagelului din coloană. La fracțiunile colectate se adaugă cîteva picături de indicator albastru de timol. Acidul butiric se eluează primul, apoi acidul propionic. Acidul acetic se eluează cu soluție 2% de alcool butilic în $CHCl_3$. Se recuperează 95—103% acid butiric, 94—112% acid propionic și 116—118% acid acetic.

Pe silicagel se rețin, alături de acizii amintiți, atît *fenolii*, cît și acizii *naftenici* [36]. Dar fenolii se eluează inițial cu cloroform, iar acizii naftenici se eluează final cu amestec de alcool butilic 50% în $CHCl_3$.

*Cromatografie de schimb ionic*

Metoda a fost utilizată pentru determinarea *aminoacizilor* în apa de riu [37]. Se poate separa și determina 70% din cantitatea totală de aminoacizi. Metoda nu permite recuperarea satisfăcătoare a metioninei, histidinei și argininei.

*Gaz-cromatografie*

Lamar și Goerlitz [38] utilizează mai multe tehnici cromatografice printre care și gaz-cromatografia pentru separarea și studierea în infraroșu a acizilor organici din probe de apă naturală și uzată. Acizii se separă de apă prin extracție continuă cu n-butanol sau prin evaporare în vid la 50°C. Studiile au arătat prezența a peste 20 de acizi carboxilici dintre care au fost identificați numai 13. Aproximativ 10% din acizi sînt volatili sau pot fi volatilizați pentru analiza gaz-cromatografică și s-a reușit determinarea a 590 ppb.

Analiza gaz-cromatografică a *acizilor organici alifatici* cu greutate moleculară mică a preocupat pe mai mulți cercetători [39, 40]. În aceste scopuri, metoda gaz-cromatografică a fost automatizată [41].

*Aminoacizii liberi* sau hidrolizați în probe de apă se determină gaz-cromatografic după transformare în esteri N-trifluoroacetil metilici [42].

*Gaz-lichid-cromatografie*

Din ape, *acizii grași* cu 1 pînă la 5 atomi de carbon se determină prin metoda gaz-lichid-cromatografică [43]. Se utilizează pulbere de Fluoroplast-4 tratată cu o soluție de acid stearic și cu SKT (cauciuc siliconic) în amestec de alcool etilic și benzen. O analiză durează 25—30 minute.

O probă de apă naturală, cu volumul de 0,5—1 litru, se trece printr-o rășină schimbătoare de ioni (KU-2, AN-25 și AV-17). Se eluează cu 100 ml carbonat de amoniu 2 N și după adăugarea a 2 ml NaOH 1 N se supune evaporării la sec pe baia de apă. Reziduul uscat se dizolvă în 0,5 ml apă, se acidulează cu HCl și se extrage cu 2 ml eter etilic. Apoi se adaugă 0,2 ml dintr-o soluție 3% de hidroxid în alcool la extractul eteric și se evaporă la 70—80°C. La reziduu se adaugă 0,3 ml alcool etilic și 0,1 ml HCl 6 N, volumul soluției se măsoară cu o seringă și o parte alicotă se supune analizei cromatografice [44]. S-au identificat acizii : *acetic, propionic, butiric, caproic* și *oenatic*.

*Cromatografie în strat subțire*

Urme de *aminoacizi* din apele sărate se concentrează prin coprecipitare cu $Fe(OH)_3$ $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$ sau $In(OH)_3$, prin evaporarea probei pînă la uscare sau prin extracție cu solvenți. În final se analizează prin cromatografie în strat subțire [45]. Astfel s-a reușit determinarea semicantitativă a unui număr de 19 aminoacizi.

Metoda s-a folosit și pentru determinarea din apele naturale a unui număr mare de acizi organici nevolatili : *formic, fumaric, glutaric, adipic, piruvic, lactic, succinic, oxalic, aconitic, malonic, galic, citric, malic* și *tartric* [46].

Cu o sensibilitate de $3 \times 10^{-9}$ M, *acizii grași normali* ($C_{1-7}$) se determină sub formă de amide aromatice [47].

### 4.4.5. ALTE CERCETĂRI

*Acizii humici* se concentrează din apele naturale prin metoda solidificării [48]. Probele se agită continuu odată cu scăderea controlată a temperaturii. Astfel, un volum de 45 galloni (204,3 litri) se reduce la 5—10 galloni (22,7—55,4 litri) într-un interval de 24 ore.

*α-aminoacizii* se determină din ape, după descompunere, prin măsurarea amoniacului eliberat [49]. Un volum de 0,5—1 litru probă de apă se evaporă pînă la 1—2 ml şi se tratează cu tampon citrat pentru a stabiliza *p*H-ul între valorile 2,5—4. La probă se adaugă 50 mg ninhidrină şi 3 picături de alcool izopropilic 10%. Amestecul se transferă într-un aparat Parnas cu ajutorul a 10 ml de apă şi se încălzeşte 10 minute. Se adaugă 10 ml NaOH 30% şi amoniacul care distilă se captează într-un volum de 15—20 ml $H_2SO_4$ titrat şi apoi se titrează cu NaOH 0,1 n excesul de $H_2SO_4$.

## BIBLIOGRAFIE


1. Pohland, F. G.; Dickson, B. H., Jr.: Water Works Wastes Eng., 1, 54—5, 73 (1964); Anal. Chem. 39, No. 5, 278 R (1967).
2. Ghimicescu, G.; Hîncu, I.: Chimia şi controlul poluării apei, Bucureşti, 1974.
3. Lure, Yu. Yu.; Alferova, L. A.; Bondareva, T. N.: Zavodsc. Lab., 30, 799—801 (1964); C.A., 61, 9287 g (1964).
4. Bryzgalo, V. A.; Semenov, A. L.: Org. Veshchestvo Podzemn. Vod. Ego Unachenie Neft. Geol., 1967, 243—7; C.A., 70, 109056 u (1969).
5. Obenaus, R.: Schweiz. Z. Hydrol., 26, 74—90 (1964); C.A., 62, 12901 b (1965).
6. Semenov, A. D.; Bryzgalo, V. A.; Datsko, V. G.: Gidrokhim. Materialy, 38, 137—43 (1964); C.A., 62, 15902 c (1965).
7. Bykova, E. L.: Buul. Nauchn.-Tekhn. Inform. Gos. Geol. Kom. SSR, Otd. Nauchn.-Tekhn. Inform., Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Mineraln Syrya, 1964, 94—9; C.A., 64, 439 h (1966).
8. Bryzgalo, V. A.; Semenov, A. D.: Gidrokhim. Materialy, 40, 164—7 (1965); C.A., 64, 15575 g (1966).
9. Verigo, S. I.; Mamontova, O. V.: Tr. Vses. Nauchn.-Issled, Inst. po Pererabotke i Ispol'z. Topliva, 13, 1964; C.A., 62, 12888 f (1965).
10. Stradomskaya, A. G.; Goncharova, I. A.: Gidrokhim. Materialy, 43, 57—61 (1967); C.A., 68, 72106 r (1968).
11. Ibid., 48, 72—6 (1968); C.A., 71, 73893 u (1969).
12. Smotrakov, V. G.; Stradomskaya, A. G.; Goncharova, I. A.: Gidrokhim. Mater., 49, 202—6 (1969); C.A., 71, 53351 n (1969).
13. Goncharova, I. A.; Khomenko, A. N.: Gidrokhim. Mater., 47, 161—6 (1968); C.A., 70, 60702 k (1969).
14. Sedlacek, M.: Vodni Hospodarstvi, 14, 415—18 (1964); C.A., 62, 8822 d (1965).
15. Sweet, F.; Rolfe, P. F.: Anal. Chem., 38, 1958—9 (1966).
16. Starikova, N. D.; Yablokova, O. G.: Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk. SSSR, 79, 14—22 (1965); C.A., 64, 3202 e (1966).
17. Chalupa, J.: Sb. Vysoke Skoly Chem. Technol. Praze, Technol. Vody, 7, 17—55 (1964); C.A., 63, 2745 e (1965).
18. Chalupa, J.: Int. Ver. Theoret. Angew. Limnol., Verhand., 16, 485—9, discussion 489—90 (1966); C.A., 68, 16008 y (1968).

19. Van Beneden, G.; Van Beneden, P.: Trib. CEBEDEAU (Centre Belge Etude Doc. Eaux), 22, 626—31 (1969); C.A., 72, 136224 v (1970).
20. Wershaw, R. L.; Burcar, P. J.: Proc. Ann. Amer. Water Res. Conf. Srd, 1967, 351—64; Anal. Chem. 43, No. 5, 375 R (1971).
21. Holm-Hansen, O.; Suteliffe, W. H., Jr.; Sharp, J.: Limnol. Oceanogr., 13, 507—14 (1968).
22. Pillai, T. N. V.: Curr. Sci., 39, 501—4 (1970); C.A., 74, 45439 u (1971).
23. Treguer, P.: C. R. Acad. Sci., Ser. D, 273, 1010—11 (1971); C.A., 76, 6553 y (1972).
24. Shaova, L. G.; Shelepin, O. E.; Kaplin, V. T.: Gidrokhim. Mater., 46, 171—7 (1968); C.A., 69, 80053 g (1968).
25. Wernet, J.; Wahl, K.: Fresenius Z. Anal. Chem., 251, 373—4 (1970); C.A., 74, 38126 m (1971).
26. Asplund, J.; Wanninen, E.: Anal. Lett., 4, 267—75 (1971); C.A., 75, 52576 k (1971).
27. Haberman, J. P.: Anal. Chem., 43, 63 (1971).
28. Afghan, B. K.; Goulden, P. D.: Environ. Sci. Technol., 5, 601 (1971).
29. Afghan, B. K.; Goulden, P. D.; Ryan, J. F.: Anal. Chem., 44, 354 (1972).
30. Deyl, Z.; Romulus, J.: Sb. Vysoke Skoly Chem.-Technol. Praze, Technol. Vody, 8, 251—62 (1965); C.A., 64, 4782 d (1966).
31. Starikova, N. D.; Korzhikova, L. I.: Okeanologiya, 12, 1107 (1972); C.A., 78, 151464 r (1973).
32. Goncharova, I. A.; Khomenko, A. N.; Semenov, A. D.: Gidrokhim. Materialy, 41, 116—20 (1966); C.A., 66, 68772 w (1967).
33. Bykova, E. L.: Org. Veshchestov Podzemn. Vod. Ego Znachenie Neft. Geol., 1967, 189—98; C.A., 70, 50346 h (1969).
34. Stradomskaya, A. G.; Goncharova, I. A.: Gidrokhim. Materialy, 43, 62—6 (1967); C.A., 68, 72107 s (1968).
35. Ibid., 39, 169—74 (1965); C.A., 65, 486 g (1966).
36. Scholz, L.: Vom Wasser, 30, 143—52 (1964); C.A., 62, 15903 g (1965).
37. Wood, L.: Technicon Symp., 2 nd, N. Y. London, 1965, 652—5 (Pub. 1966); Anal. Chem., 41, No. 5, 342 R (1969).
38. Lamar, W. L.; Goerlitz, D. F.: Am. Chem. Soc., Div. Water Waste Chem., Preprints, 4, 141—8 (1964); Anal. Chem., 39, No. 5, 277 R (1967).
39. Nichikova, P. R.; Kotelnikov, B. P.; Martynushkina, A. V.; Kiseleva, N. S.: Neftepererab. Neftekhim. (Moscow), 1969, 45—7; C.A., 72, 6080 j (1970).
40. Declercq, B.; Blaton, V.; Peeters, H.: Int. Symp. Chromatogr. Electro-phoresis, Sth, 1968, 130—7 (1969); C.A., 72, 24366 m (1970).
41. Harwood, J. E.; Huyser, D. J.: Water Res., 2, 631—6 (1968); Anal. Chem., 43, No. 5, 375 R (1971).
42. Gardner, W. S.; Lee, G. F.: Environ. Sci. Technol., 7, 719 (1973).
43. Dementeva, M. I.; Vasilevskaya, M. V.; Vestn. Tekhn. I Ekon. Inform. Nauchn. Issled. Inst. Tekhn.-Ekon. Issled. Gos. Komiteta Khim. Prom. pri Gosplane SSSR, 1964, 33—4; C.A., 62, 12900 f (1965).
44. Nemtseva, L. I.; Kishkinova, T. S.; Semenov, A. D.: Gidrokhim. Materialy, 41, 129—41 (1966); C.A., 67, 93851 z (1967).
45. Chau, Y. K.; Riley, J. P.: Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr., 13, 1115—24 (1966); Anal. Chem., 41, No. 5, 342 R (1969).
46. Khomenko, A. N.; Goncharova, I. A.; Stradomskaya, A. G.: Gidrokhim. Mater., 50, 96—101 (1969); C.A., 71, 128530 f (1969).

47. Andreev, L. V.; Finkelstein, Z. I.; Belyaev, SSS.: Prikl. Biokhim. Mikrobiol., 10, 308 (1974); C.A., 81, 9487 u (1974).
48. Shapiro, J.: Purif. Inorg. Org. Mater., 1969, 147—50; C.A., 71, 42119 s (1969).
49. Maistrenko, Yu. G.: Radioaktivn. Izotropy v Gidrobiol. i Metody Sanit. Gidrobiol., Akad. Nauk. SSSR, Zool. Inst., 1964, pp. 149—53; C.A., 62, 11529 a (1965).

## 4.5. DETERMINAREA AMINELOR ŞI AMIDELOR

### 4.5.1. AMINE ALIFATICE

*Hidrazina.* Se determină colorimetric cu *p-dimetilaminobenzaldehidă* [1, 2].

La proba de apă se adaugă cîteva cristale de azidă de sodiu pentru a elimina ionii de nitrit şi cîteva picături de HCl 2 N, pînă la neutralizarea soluţiei. Apoi proba se amestecă pentru omogenizare şi din aceasta se iau două părţi alicote de cîte 50 ml. La o parte alicotă se adaugă cîteva picături de iod şi soluţia se reduce cu sulfit de sodiu 0,1 N pentru a elimina hidrazina. Apoi în ambele soluţii se adaugă cîte 0,8 ml soluţie 10% de p-dimetilaminobenzaldehidă în HCl 2 N. Se omogenizează prin agitare şi după 30 minute se măsoară absorbanţa pe un filtru albastru, proba martor fiind proba alicotă din care s-a eliminat hidrazina.

Hidrazina reduce molibdatul de amoniu la *albastru de molibden* şi reacţia este utilizată pentru determinarea colorimetrică a reducătorului [3]. Legea Beer se verifică în intervalul 0,01—0,6 mg hidrazină/l.

*Hexametilendiamina.* Din apele naturale, hexametilendiamina se separă prin metode cromatografice [4]. Apoi se developează cu *Ninhidrină* şi se măsoară spectrofotometric. Sensibilitatea este de 0,02 mg/l.

*Hexametilentetraamina.* Se determină alături de formaldehidă în apele reziduale [5]. Un volum de 10 ml probă de apă se refluxează cu 2 ml NaOH 1% şi 0,2 ml apă oxigenată 1,2%, la 60°C, în timp de 30 minute, pentru a elimina formaldehida. Apoi hexametilentetraamina se oxidează cu 20 ml $H_2SO_4$ 1%, timp de 30 minute şi se determină în concentraţii de 0 pînă la 100 mg/l, colorimetric cu baze Schiff.

*Acroleina.* Se determină colorimetric cu *triptofan* [6].

Proba de apă reziduală se filtrează şi apoi se tratează cu amoniac pentru a precipita sărurile de fier. Se filtrează şi soluţia se tratează cu HCl şi cu alcool 96%. Un volum de 19,5 ml se tratează cu 2 ml triptofan 0,2% în HCl, se ţine 15—20 minute la 45—50°C şi se determină colorimetric.

*Amine volatile.* Din apele naturale, aminele volatile se determină prin metoda gaz-lichid-cromatografică [7]. Proba de apă se alcalinizează cu hidroxid de sodiu şi aminele se distilă. Distilatul se acidulează, se concentrează, aminele se eliberează cu NaOH şi se determină prin metoda amintită. Aminele volatile se pot determina şi spectrofotometric la 410 nm [8].

*Polietilenpoliamine.* Se analizează în apele reziduale pe baza reacţiei cu cationi de cupru, în prezenţa anionului eozină [9]. Suspensia sării insolubile se colorează în roz. Prin această metodă se pot determina 0,5 mg de polietilenpoliamine într-un litru probă de apă. Reacţia este specifică.

Nu interferă : epiclorohidrina, fenolii, formaldehida, amoniacul, stirenul și hexametilendiamina.

*Alchilaminele hidroclorice* cu $C_{1-4}$ se determină în ape prin metoda gaz-cromatografică [10].

*Hidroxilamina* și *ciclohexanonoxima* se determină împreună polarografic [11]. Apoi hidroxilamina se descompune cu fericianură de potasiu în mediu de NaOH și se polarografiază numai ciclohexanonoxima. Prin diferența dintre cele două trepte polarografice rezultă hidroxilamină.

### 4.5.2. AMINE AROMATICE

Se separă din apele reziduale prin extracție în solvenți organici sau prin distilare [12].

În vederea extracției, proba de apă se saturează cu sulfat de amoniu și se tratează cu un volum de două ori mai mic de eter etilic. Se agită, se separă faza organică și apoi la presiune mică se evaporă o parte din eter pînă mai rămîn în vas aproximativ 50 ml. Extractul se spală de trei ori cu cîte 25 ml HCl 0,2 n, prin agitare timp de 3 minute și faza clorhidrică reunită se supune extracției de două ori cu cîte 25 ml eter etilic. Cele două extracte eterice se reunesc și se mai spală odată prin agitare, timp de 3 minute, cu 25 ml HCl 0,2 N. Fazele clorhidrice se reunesc într-un balon cotat de 100 ml și se completează la semn cu HCl 0,2 N.

Pentru separarea prin distilare, într-un balon cu fund rotund se introduc 100 ml probă de apă și se tratează cu 20 g NaOH. Se distilă pînă cînd în balon rămîn aproximativ 30 ml lichid. Acesta se diluează cu 100 ml apă distilată și se continuă distilarea pînă cînd în balon mai rămîn aproximativ 40 ml lichid. Distilatele se reunesc într-un balon de 200 ml, care se completează la semn cu apă distilată.

*Anilina*. Pentru determinare, se utilizează reacțiile : cu *brom-crezol purpură* și extracție în cloroform [12], cuplare cu *fenol* și oxidare cu hipoclorit la indofenol [13], diazotare cu nitrit și cuplare cu *rezorcinol*, *α-naftol* [14] sau *sare R* [12].

Distilatul, obținut așa cum s-a arătat anterior, se tratează cu 0,5 ml $H_2SO_4$ 0,1 N și se evaporă pînă la sec. Reziduul se reia cu 5 ml soluție tampon cu *p*H 3,5 (citrat de sodiu-HCl), se tratează cu 0,5 ml soluție alcoolică de *brom-crezol purpură* (0,1 g reactiv se dizolvă în 10 ml alcool etilic, se diluează cu apă distilată, se adaugă 0,5 ml $H_2SO_4$ concentrat și se completează pînă la 100 ml cu apă distilată) și cu 5 ml cloroform. Se agită 2 minute și se centrifughează 10—15 minute. Se transferă totul într-o pîlnie de separare. Stratul cloroformic se separă, se completează cu cloroform pînă la 5 ml, se fotometrează la 410 nm și se compară cu un grafic de etalonare, trasat cu soluții de anilină pură, între 1 și 10 μg.

Un volum de 5 ml din distilat se transferă într-o eprubetă și se tratează cu 1 ml hipoclorit de sodiu 4%, 1 ml *fenol* 3% (soluție apoasă incoloră de fenol proaspăt distilat) și 0,5 ml NaOH 2%. Se agită și după 20 minute se compară intensitatea culorii cu o serie de soluții etalon, tratate la fel și care conțin între 1 și 14 μg anilină pură pe probă de 5 ml din eprubetă.

Sau, 25 ml distilat se tratează cu 5 ml HCl N, o picătură soluție de KBr 5% și vasul se introduce într-o baie cu ghiață. Sub agitare continuă, se adaugă 2 ml $KNO_2$ 0,1 N proaspăt dizolvat și se ține în continuare la ghiață, timp de 30 minute, pentru diazotare. Se ia proba din baia cu ghiață și se tratează cu 5 ml $Na_2CO_3$ 2 N și cu 0,5 ml soluție de *sare R* (0,8 g de 3-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonat de sodiu se dizolvă în 100 ml apă distilată la fierbere, la care s-a adăugat $Na_2CO_3$ ml pînă la *p*H 7,5—8,5 se lasă să se răcească și se filtrează). Proba se agită, se tratează cu $NH_4OH$ 20% și se compară cu o serie de soluții etalon care conțin anilină pură.

*Benzidina.* Reacționează cu cloramina T conducînd la formarea unui compus de culoare galbenă, extractibil în cloroform, care se colorimetrează [12]. Metoda se utilizează pentru determinarea benzidinei din apă, în limitele 1—50 μg/10 ml extras cloroformic.

Aminele *secundare, terțiare și săruri de amoniu cuaternare cu lanțuri lungi* se separă prin extracție și se determină fluorometric cu Galben de Eosină [15].

*Alamina 336*, care este o amină cu lanțuri lungi, formează complecși pe bază de asociere ionică și după separare prin extracție se determină spectrofotometric cu difenilcarbazidă. Detecția limită este de 15 ppb [16].

### 4.5.3. AMIDE ȘI DERIVAȚI

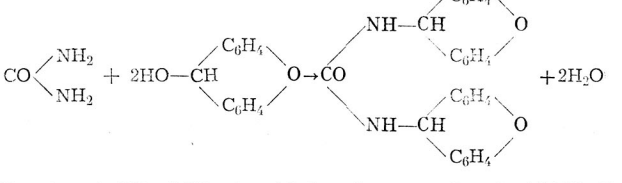
*Ureea.* Se determină spectrofotometric [17] din apele naturale, utilizînd reacția cu hipoclorit și fenol. Complexul galben care se formează absoarbe maximum la 454 nm.

Tot spectrofotometric ureea se determină în ape utilizînd reactivii: *biacetilmonoximă* în soluție acidă [18] și *p-dimetilaminobenzaldehidă* [19]. Rezultate bune se obțin în analiza ureei prin metode enzimatice și spectrografice în infraroșu [19].

Concentrații mici de azot în uree (0,05 μg/l) se pot determina printr-o metodă automată [20].

Ureea se poate determina și indirect [21] după descompunere, prin măsurarea amoniacului eliberat din proba de apă.

*Urina.* Provenită în ape în urma dejecțiilor animale se determină gravimetric [13] prin precipitarea ureei cu *xanthidrol:*

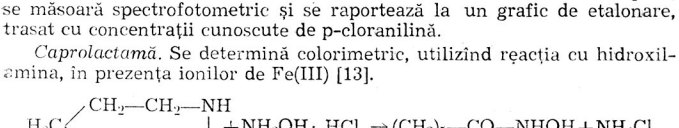


Un volum de 250—1 000 ml probă de apă se tratează cu 2 ml $HNO_3$ 25% și un gram de acetat de sodiu. Proba se evaporă pînă la sec într-o capsulă de porțelan. Reziduul se reia cu puțină apă fierbinte și se trece cantitativ

într-un cilindru gradat de 50 ml. Se completează cu apă distilată pînă la 10 ml și se tratează cu 20 ml acid acetic glacial. Precipitatul se filtrează și se spală de 3 ori cu cîte 5 ml acid acetic glacial. Filtratul se tratează cu 5 ml xanthidrol 10% în alcool metilic absolut, adăugînd cîte 1 ml la interval de 10 minute și agitînd de fiecare dată. După o oră, se filtrează precipitatul, se spală cu porțiuni mici de alcool absolut, se usucă și se cîntărește. 1 mg dixantiluree (precipitat) corespunde la 0,717 ml urină.

*3-(p-clorofenil)-1,1-dimetilureea.* Compusul se determină spectrofotometric [22] în apa din rezervoare. Un volum de 100—200 ml probă de apă se amestecă cu 50—100 ml NaOH 30% și se fierbe o oră sub reflux, după care 80—85 ml se distilă în 5 ml HCl 6 N. Distilatul se completează la 100 ml cu apă distilată. 5ml din distilat se tratează cu 1 ml nitrit de sodiu 1%, 1 ml acid sulfuric 10% și cu 1 ml clorhidrat de N-(1-naftil) etilendiamină 2%. Compusul de diazotare-cuplare de culoare violetă, care apare, se măsoară spectrofotometric și se raportează la un grafic de etalonare, trasat cu concentrații cunoscute de p-cloranilină.

*Caprolactamă.* Se determină colorimetric, utilizînd reacția cu hidroxilamina, în prezența ionilor de Fe(III) [13].



50 ml probă de apă se tratează cu cîteva picături de indicator albastru de bromtimol și se neutralizează cu HCl 0,1 N sau NaOH 0,1 N, măsurînd cantitatea de acid sau bază necesară neutralizării.

Se ia o probă paralelă de 50 ml, se introduce într-un balon de distilare cu șlif de 250 ml și se adaugă acidul sau baza necesară neutralizării, fără să se mai adauge indicatorul. Soluția se tratează cu 20 ml clorhidrat de hidroxilamină 20% și cu 5 ml NaOH 1 N. La balon se montează un refrigerent și se fierbe soluția 30 minute. După răcire, se tratează cu 2,5 ml HCl 2 N și cu 15 ml $FeCl_3$ 10%. Se transferă într-un balon cotat de 100 ml și se completează pînă la semn cu apă distilată. Balonul se agită de cîteva ori pentru omogenizarea soluției, se lasă în repaus 10 minute și apoi se măsoară absorbanța la 500 nm. Se raportează la un grafic de etalonare, trasat cu soluții de caprolactamă de concentrație 1 g/l și tratate la fel cu proba de analizat.

Caprolactama se separă prin cromatografie în strat subțire [23]. Compusul se hidrolizează la acid caproic, se developează cu *ninhidrină*, se extrage în alcool metilic și se măsoară fotometric.

*Poliacrilamida și copolimeri.* Burkert [24] determină agenții de floculare ca poliacrilamida și copolimeri de acrilamidă acrilat de sodiu în apele reziduale, în concentrații de 0,005—0,1 ppm. Metoda constă în adăugarea unei pulberi de caolin la proba de apă și măsurarea vitezei de depunere. Prin comparare cu viteza de depunere a caolinului în probe de apă cu concentrații cunoscute de agenți floculanți se determină concentrația necunoscută a agenților amintiți din proba de analizat.

Prin bromurarea apei care conține acrilamidă rezultă α, β-dibrompropionamidă care se determină gaz-cromatografic cu captură electronică [25].

Poliacrilamida se poate determina și colorimetric cu reactiv Nessler, după eliberarea amoniacului prin distilare [12]. Totuși, metoda aceasta nu este frecvent utilizată deoarece interferă marea majoritate a substanțelor organice, care conțin azot în moleculă.

## BIBLIOGRAFIE


1. Kalinina, N. M. : Energetik 12, 41—2 (1964) ; C.A., 62, 7503 b (1965).
2. Kostrikina, E. Yu. : Energetik 17, 27—9 (1969) ; C.A., 73, 91113 k (1970).
3. Rychkova, V. I. : Teploenergetika, 16, 93—4 (1969) ; C.A., 72, 15654 b (1970).
4. Dyatlovitskaya, F. G. ; Botvinova, L. E. : Khim. Volokna, 1970, 64—6 ; C.A., 72, 114754 r (1970).
5. Kalalova, E. : Sb. Vysoke Skoly Chem. Technol. Praze, Technol. Vody, 5, 55—9 (1962) ; C.A., 63, 2736 g (1965).
6. Yurko, N. A. ; Volkova, Z. A. : Khim. Prom. Inform. Nauk.-Tekhn. Zb., 1964, pp. 77—8 ; C.A., 62, 2611 b (1965).
7. Maistrenko, Yu. G. : Radioaktivn. Izotopy v Gidrobiol. i Metody Sanit. Gidrobiol., Akad. Nauk. SSSR, Zool. Inst., 1964, pp. 149—53 ; C.A., 62, 11529 a (1965).
8. Nemtsova, L. I. ; Semenov, A. D. ; Datsko, V. G. : Gidrokhim. Materialy, 38, 150—6 (1964) ; C.A., 62, 15903 f (1965).
9. Omelyantes, N. I. : Lab. Delo, 1966, 483—4 ; C.A., 65, 16681 d (1966).
10. Umbreit, G. R. ; Nygren, R. E. ; Testa, A. J. : J. Chromatogr., 43, 25—32 (1969).
11. Zaitsev, P. M. ; Nesterova, L. P. : Gig. Sanit., 34, 80—2 (1969) ; C.A., 71, 53394 d (1969).
12. Ionescu, D. T. ; Constantinescu, S. ; Margoci, G. ; Moțoc, N. ; Petre, I. : Analiza apelor, Editura tehnică, București, 1969.
13. Ghimicescu, G. ; Hîncu, I. : Chimia și controlul poluării apei, Editura tehnică, București, 1974.
14. El-Dib, N. A. : J. Ass. Office Anal. Chem., 54, 1383—7 (1971) ; C.A., 76, 69024 x (1972).
15. Batley, G. E. ; Florence, T. M. ; Kennedy, J. R., Talanta, 20, 987 (1973).
16. Florence, T. M. ; Farrar, Y. J. : Anal. Chim. Acta, 63, 255—61 (1973).
17. Emmet, R. T. : U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Techn. Inform., AD-686387, 20 pp. (1969) ; Anal. Chem., 43, No. 5, 377 R (1971).
18. Muravskaya, Z. A. : Gidrobiol. Zh., 9, 127 (1973) ; C.A., 79, 83298 h (1973).
19. Fresenius, W. ; Fresenius, R. ; Schneider, W. : Haus Tech., Essen. Vortragsveroeff., 1972, p. 59 ; C.A., 78, 7659 r (1973).
20. DeManche, J. M. ; Curl, H., Jr. ; Coughenower, D. D. : Limnol. Oceanogr., 18, 686 (1973).
21. McCarthy, J. J. : Limnol. Oceanogr., 15, 309—13 (1970).
22. Konenko, A. D. ; Yarish, Zh. I. : Gidrobiol. Zh., Akad. Nauk. Ukr. SSR, 2, 65—7 (1966) ; C.A., 65, 5217 c (1966).
23. Dyatlovitskaya, F. G. ; Maktaz, E. D. : Khim. Volokna, 1968, 69—70 ; C.A., 70, 60614 h (1969).
24. Burkert, M. : Gas-Wasserfach. Wasser-Abwasser, 111, 282—6 (1970) ; C.A., 73, 38387 b (1970).
25. Croll, B. T. ; Simkins, G. B. : Aanalyst (London), 97, 281 (1972).

## 4.6. DETERMINAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE

Hidrocarburile aromatice se separă din probele de apă prin antrenare cu azot gazos, prin extracție cu solvenți sau prin absorbție pe hidroxizii metalelor trivalente și se analizează spectrofotometric, polarografic, cromatografic etc.

*Benzenul.* Din ape reziduale, benzenul se antrenează cu un curent de azot și se barbotează într-o soluție de acid azotic-acid sulfuric. Rezultă m-dinitrobenzenul care se determină polarografic [1].

Alături de benzen, se antrenează cu azotul și alte hidrocarburi aromatice ca *toluenul, etil-benzenul, dietilbenzenul* și *izopropilbenzenul.* Concentrațiile acestor compuși, în limitele 0,1 μg-1 mg/l, se analizează *cromatografic* [2].

Kontsova [3] determină benzenul din apele de zăcământ printr-o metodă gaz-lichid-cromatografică.

Concentrații de ordinul ppb de benzen se determină prin *diluție izotopică* combinată cu metoda gaz-lichid-cromatografică [4]. Perdeuteratul de benzen se folosește ca izotop.

Hidrocarburile aromatice din apele subterane se ectrag în n-hexan. Apoi extractul se tratează cu amestec nitric și se determină absorbanța nitroderivaților formați [5]. Sensibilitatea metodei este de 0,2 mg/l. Astfel, prin măsurarea absorbanței nitroderivaților, la 460 nm, se pot determina propilbenzenul și izopropilbenzenul din apa de rezervor [6].

Cantități în urme de hidrocarburi aromatice se concentrează din ape prin absorbție pe hidroxid de aluminiu [7]. Precipitatul se filtrează, se dizolvă în acizi și se supune extracției cu eter de petrol. Se elimină eterul de petrol, reziduul se tratează cu un amestec de *acid sulfuric-formaldehidă* și se măsoară absorbanța la 500 nm.

Aceeași reacție de bază se poate utiliza și fără concentrarea prealabilă. Astfel, 1 ml probă de apă care conține 40—200 μg benzen sau *stiren* sau 20—100 μg *toluen, xilen, etilbenzen* sau fenol, se ține 5 minute pe o baie cu ghiață și se tratează cu 1 ml alcool metilic. Soluția se ține din nou pe baia de ghiață exact 5 minute, se adaugă 6 ml amestec de acid sulfuric-formaldehidă, se lasă pe baia de ghiață încă 7 minute și se măsoară absorbanța la 420 nm [8].

Interesantă este determinarea benzenului printr-o metodă fosforescentă [9]. În acest scop, benzenul se extrage în ciclohexanonă, extractul se aduce la temperatură scăzută cu azot lichid și cu ajutorul unui fosforoscop cu înregistrare fotoelectrică se măsoară fosforescența la 348—416 nm. Sensibilitatea metodei este de $1 \cdot 10^{-5}$%, cu o eroare medie de 15—20%.

Compușii aromatici din probe de apă se pot determina automatic, prin măsurarea absorbției în UV [10] sau prin spectroscopia cu laser Raman [11].

*Nitrobenzenul.* Se determină colorimetric cu sare *R* [12].

Un volum de 250 ml probă de apă se tratează cu 5 ml NaOH 10%, se trece într-un balon de distilare și se recoltează primii 50 ml distilat. 10 ml din distilat se tratează cu 0,2 ml $Na_2SO_3$ 20% (soluție proaspăt preparată) și vasul cu soluție se ține 10 minute într-o baie de apă la fierbere. După răcire, se adaugă 2 ml HCl conc., 1 ml nitrit de sodiu 3,5% și se lasă în repaus 10 minute. Apoi soluția se tratează cu 3 ml $Na_2CO_3$ 10% și cu 0,4 ml

sare R 0,8% (0,8 g de 3-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonat de sodiu se dizolvă prin fierbere în 100 ml apă, al cărei *pH* se potrivește la valoarea 7,5—8,5 cu $Na_2CO_3$ 1 M; după răcire soluția se filtrează dacă este cazul) și după 30 minute se compară colorimetric cu o scară de etalonare, preparată cu nitrobenzen pur. Sensibilitatea metodei este de 0,1 mg/l.

*Dinitroclorbenzenul.* În prezența hidroxidului de sodiu, formează o coloratie roz cu acetona [13]. Reacția se utilizează pentru determinarea unor concentrații de ordinul microgramelor, de dinitroclorbenzen în apele poluate.

*Nitroclorbenzenii* din apă se determină *polarografic* [14].

2 litri probă de apă se agită cu 0,03 g cărbune activ, timp de 60—80 minute. Proba se filtrează sub vid, reziduul se extrage cu 15 ml dimetilcetonă, se ține 90 minute la punctul de fierbere al solventului, se răcește și se spală de 3 ori cu amestec 1 : 1 de apă dimetilcetonă. Extractele și apele de spălare se tratează cu 5 ml reactiv (soluție 0,2 M de $C_2H_5 \cdot HCl$ în $C_4H_5N$ se amestecă în raportul 2 :3 cu $BaCl_2$ 7% și se diluează cu apă pînă la 50 ml). 5 ml din soluție se tratează cu azot pentru eliminarea oxigenului și se spală cu o soluție alcalină de pirogalol și dimetilcetonă. Se trasează curba polarografică între 0,2 și 0,9 volți și cu un potențial de 4 volți aplicat la electrodul intern de mercur. La soluția analizată se adaugă 0,5 ml de standard care conține 0,02 g de nitroclorbenzen/l, în apă-dimetilcetonă 1 : 1 și se polarografiază din nou, pentru a putea compara treptele polarografice.

*Xexacloro-, nitrocloro-, dinitrocloro-* și *diclorbenzenul* se determină volumetric în probele de apă [15]. Compușii se extrag cu tetraclorură de carbon și solventul se elimină din extract prin evaporare. Reziduul se oxidează și clorul se titrează cu azotat mercuric.

*3,4-benzopirenul.* Este un compus foarte periculos pentru sănătatea publică (efecte cancerigene) și provine în sursele de apă datorită deversării reziduurilor din industria cocso-chimică și din rafinăriile de petrol.

Se separă din probele de apă prin absorbție pe cărbune activ, se eluează cu benzen și se determină cromatografic [12].

Un volum de 0,5—1 litru probă de apă se agită electromagnetic, timp de 90 minute cu 0,5 g cărbune activ. După filtrare la trompă de apă, reziduul se usucă împreună cu filtrul și apoi se extrage cu benzen, într-un aparat Soxhlet, timp de 4 ore. Extractul se purifică de fenoli și compuși cu azot prin spălare cu KOH 2 N și apoi cu $H_2SO_4$ 2 N. Benzenul se elimină prin evaporare pe baia de apă, reziduul se cîntărește și se dizolvă într-o mică cantitate de benzen pentru a fi supus analizei cromatografice, *pe hîrtie* sau în *strat subțire*.

Se utilizează o hîrtie *Watman, nr. 4*, impregnată cu parafină lichidă 10% în eter de petrol. Migrarea se efectuează la întuneric, timp de 4 ore cu un amestec de parafină lichidă-alcool metilic (1 : 10). După uscare, timp de 20 minute la 20°C, spoturile se iradiază cu lumină ultravioletă și se compară cu standarde de penzo-piren, tratate la fel.

Pentru cromatografiere în strat subțire, extractul benzenic se aplică pe plăci cu *suport de* $Al_2O_3$ cu grosimea de 1 mm. Placa se trece într-o cuvă cu eter de petrol-benzen (60 : 3) și se lasă să migreze spoturile, timp de o oră. Placa se iradiază cu lumina ultravioletă și se constată poziția spoturilor. Zona spoturilor se răzuiește și se trece într-un balon cotat de

100 ml. Se adaugă 12—20 ml benzen și se agită 15 minute. Soluția se filtrează și apoi se evaporă sub o lampă de infraroșu pînă rămîne aproximativ 1 ml. În final, soluția se trece pe un strat de *acetat de celuloză*, migrarea spoturilor se efectuează cu alcool etilic-toluen-apă (45 : 6 : 6) și se compară cu etaloane.

3,4-benzopirenul și 3,4-benzofluorantenul se extrag din apele subterane sau reziduale cu benzen, se saponifică cu KOH, se separă cromatografic și se detectează în lumină UV. După eluare, se determină fotometric [16].

Cantități foarte mici de 3,4-benzopiren, de ordinul a 0,003 μg/l, se pot determina din apele reziduale prin măsurarea fluorescenței la temperatura azotului lichid [17].

*Naftalenul.* Se extrage din probe de apă cu heptan și se măsoară absorbanța extractului la 220 nm. Sau, 200 ml probă de apă se aduc la fierbere, naftalenul se antrenează cu un curent de aer, se barbotează în alcool etilic și se măsoară absorbanța la 220 nm. Pentru comparare, se procedează la fel cu o serie de soluții apoase care conțin cantități cunoscute de naftalen [18].

*Compuși policiclici.* Se extrag cu benzen dintr-un volum de 10 litri probă de apă. După evaporarea benzenului, reziduul se analizează prin cromatografie în strat subțire [19].

## BIBLIOGRAFIE


1. Adamovsky, M.: Vodni Hospodarstvi 16, 102—4 (1966); C.A., 65, 6908 f (1966).
2. Krichmar, S. I.; Stepanenko, K. E.: Khim. Prom. (Moscow), 45, 235 (1969); C.A., 71, 6395 v (1969).
3. Kontsova, V. V.: Org. Veshchestvo Podzemn. Vod. Ego Znachenie Neft. Geol., 1967, 266—9; C.A., 70, 90661 p (1969).
4. Wasik, S. P.; Tsang, W.: Anal. Chem., 42, 1649 (1970).
5. Dudova, M. Ya.; Diterikhs, O. D.: Gidrokhim. Mater., 50, 115—20 (1969); C.A., 72, 6131 b (1970).
6. Boldina, Z. N.: Mater. Nauchn.-Prakt. Konf. Molodykh Gig. Sanit. Vrachei, 11 th, 1967, 15—17; C.A., 72, 24368 p (1970).
7. Zanoni, L.; Venturini, A.: Boll. Lab. Chim. Prov. (Bologna), 18, 869—76 (1967); C.A., 69, 21813 g (1968).
8. Belvedere, G.; Metrico, L.: Med. Lavoro, 58, 286—9 (1967); C.A., 68, 15994 e (1968).
9. Zhuravleva, E. D.: Neftegazov. Geol. Geofiz., 16, 26—8, (1971); C.A., 76, 131175 c (1972).
10. Saltzman, R. S.: Anal. Instrum., 6, 79—85 (1968); Anal. Chem., 43, No. 5, 377 R (1971).
11. Bradley, E. B.: U. S. Nat. Tech. Inform. Serv., PB Rep. No. 208029, avail. NTIS, 47 pp (1971).
12. Ionescu, D. T.; Constantinescu, S.; Margoci, G.; Moțoc, M.; Petre, I.: Analiza apelor, Editura tehnică, București, 1968.
13. Eremenko, V. Ya.; Ivleva, T. I.: Gidrokhim. Materialy, 43, 86—7 (1967); C.A., 68, 72104 p (1968).

14. Fleszar, B.: Chem. Anal. (Warsaw), 9, 1075—82 (1964); C.A., 63, 6316 h (1965).
15. Nazarova, A. A.; Eremenko, V. Ya.: ibid., 46, 120—5 (1968); C.A., 69, 69625 z (1968).
16. Siddigi, I., Wagner, K. H.: Chemosphere, 1, 83—8 (1972); C.A., 77, 57226 x (1972).
17. Jager, J.; Kassowitzova, B.: Chem. Listy, 62, 216—22 (1968); C.A., 68, 72118 w (1968).
18. Yarbemskaya, V. Ya.: Gigiena i Sanit., 29, 58—63 (1964); C.A., 62, 8305 h (1965).
19. Borneff, J.; Kunte, H.: Arch. Hyg. Bakteriol., 153, 220—9 (1969); C.A., 71, 73890 r (1969).

## 4.7. DETERMINAREA FENOLILOR ȘI DERIVAȚILOR ACESTORA

Fenolii se pot întîlni în toate sursele de apă naturală, datorită descompunerii organismelor vegetale sau deversării apelor reziduale din fabricile de coloranți, prelucrarea lemnului, industria chimico-farmaceutică etc.

Fenolii sînt puțin stabili în ape acide și de aceea se recomandă ca analiza acestora să fie efectuată în cel mult 4—6 ore de la recoltarea probelor. Dacă între recoltarea probei și efectuarea analizei trece un timp mai îndelungat, fenolii trebuiesc conservați prin adăugarea de 5—10 ml NaOH 50% pentru fiecare litru din proba de apă [1].

Fenolii din probele de apă se pot separa în proporție de 95% prin extracție într-un amestec de benzen care conține 30—60% acetofenonă [2].

O mare parte din fenoli se separă din probe *prin antrenare cu vapori de apă*, înaintea efectuării analizei. În acest scop, se utilizează o instalație simplă, prezentată în fig. 11.

Prin pîlnia de separare 3 se introduce proba de apă (100—250 ml) în balonul de distilare și se tratează cu 20 ml NaOH 50% pentru stabilizarea fenolilor. Se adaugă 150—250 ml apă distilată și se începe distilarea. Se oprește distilarea cînd volumul soluției din balonul de distilare ajunge la jumătate și distilatul, care conține hidrocarburi nesaturate și baze or-

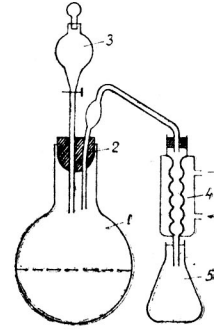



**Fig. 11. Instalație pentru antrenarea fenolilor volatili:** *1* — balon de distilare; *2* — șlif deflegmator; *3* — pîlnie de siguranță; *4* — refrigerent cu bule; *5* — vas conic pentru colectare.

ganice cu azot, se aruncă. Peste lichidul din balonul de distilare se adaugă 10 ml soluție de sulfat de cupru 10% și acid sulfuric 1 : 3, pînă la o slabă aciditate (în prezență de metilorange) și se continuă distilarea, prinzînd 100—150 ml distilat fenolic. În balon se adaugă 100 ml apă distilată, se agită și se colectează 100 ml distilat fenolic. Distilatele fenolice se reunesc într-un balon cotat de 250 ml și se completează cu apă distilată la semn, urmînd efectuarea analizei.

### 4.7.1. METODE VOLUMETRICE

La soluția fenolilor se adaugă o cantitate cunoscută de brom. Excesul de brom rămas în urma formării fenolilor tribromurați se determină prin titrare cu reducători.

Într-un vas conic cu dop rodat se transferă 100 ml distilat și se tratează cu 50 ml bromat-bromură 0,1 N (2,784 g $KBrO_3$ și 10 g KBr se se aduc la balon cotat de 1000 ml cu apă distilată). Se adaugă 5 ml $H_2SO_4$ 1 : 3, se astupă vasul, se omogenizează soluția prin agitare și se lasă la întuneric timp de o oră. Soluția se tratează cu 10 ml KI 10% și după 5 minute se titrează cu tiosulfat de sodiu 0,1 N, în prezență de amidon.

Rezultatul analizei se calculează ușor ținînd cont de faptul că 1 ml soluție de bromat-bromură 0,1 N reacționează cu 1,57 mg monofenol.

Date referitoare la titrarea bromatometrică a fenolilor din ape se găsesc și în lucrarea [3].

### 4.7.2. METODE COLORIMETRICE ȘI SPECTROFOTOMETRICE

*Determinări prin absorbție în UV*

Lewis [4] descrie un *analizator automat* pentru determinarea fenolilor din ape, prin absorbție în UV. În acest scop, fenolul se transformă în fenolat de sodiu, care se decantează continuu într-o pîlnie de separare. Fenolatul de sodiu se filtrează prin inele Rasching și se purifică, prin vată de sticlă. Se adaugă HCl pentru a elibera fenolii, înaintea trecerii probei în cuva de 2,5 cm. Un colector în formă de tijă transmite lumina unei lămpi de hidrogen la o oglindă care dirijează alternativ razele luminoase la cuva cu probă și la cuva cu soluția de referință. O lentilă releu transmite lumina care a trecut prin soluțiile din cuve la un tub fotomultiplicator. Diferența de intensitate luminoasă la fotomultiplicator este proporțională cu concentrația fenolului din proba de apă.

Diferite scheme fotometrice în UV, cu mono și dublu fascicol și care se aplică pentru determinarea monitoring a fenolilor din apele poluate sînt descrise de către Saltzman [5], Fountaine și alții [6].

Aparate cu înregistrare continuă, care funcționează pe principiul absorbției în UV, sînt capabile să determine 10 ppb de fenol, 25 ppb de piridină și 50 ppb de benzen [7].

Metoda spectrofotometrică de determinare a fenolilor din ape prin absorbție în ultraviolet, este tot mai frecvent utilizată [8, 9].

Aceeași metodă se utilizează și pentru determinarea *alkilfenolilor* etoxilați [10].

Concentrații mici de *p-introfenoli* în apă se determină datorită coloratiei galbene a soluției, care apare după adăugarea hidroxidului de sodiu [11]. În metodă nu interferă : nitrobenzenul, p-nitroclorbenzenul și dinitrobenzenul. În apele care nu au turbiditate, determinarea se poate efectua direct. Sensibilitatea metodei este de 1 ppm și precizia de 2—7%.

*Determinări cu reactivi organici*

Fenolii se condensează cu reactivii : 4-aminoantipirină ; 4-dimetilaminoantipirina (piramidonul) ; 2,6-dibromchinonă clorimidă ; 3-metil-2-benzotiazolină etc., iar complecșii rezultați se extrag în solvenți organici și se fotometrează.

*4-aminoantipirina.* Este reactivul cel mai frecvent utilizat. Servește la determinarea colorimetrică a monofenolilor și clorofenolilor. 4-aminoantipirina reacționează în mediu alcalin și în prezență de oxidanți (fericianură de potasiu, persulfat de amoniu) formînd complecși de culoare roșie.

Un volum de 100 ml distilat se aduce la pH 10 cu o soluție tampon de $NH_4Cl$—$NH_4OH$. Soluția se tratează cu 0,6 ml reactiv 2%, se agită și apoi se adaugă 0,6 ml fericianură de potasiu 8% (atît 4-aminoantipirina cît și fericianura de potasiu se utilizează numai ca soluții proaspăt preparate). Se omogenizează prin agitare și se lasă în repaus, timp de 5 minute. Se efectuează două extracții, prin agitare timp de 2 minute, cu cîte 15 ml cloroform. Extractele se reunesc și se completează cu cloroform pînă la 50 ml într-un balon cotat. Intensitatea coloratiei se examinează la 460 nm, față de o probă martor fără fenol, dar tratată la fel și se raportează la un grafic de etalonare,trasat cu soluții care conțin multiplii de 0,01 mg fenol/ml, diluate la 100 ml și tratate ca mai sus.

Înainte de adăugarea reactivului, alcalinitatea soluției poate varia între *p*H 8 și *p*H 11, în funcție de soluția tampon utilizată și în funcție de fenolul care se determină [12—14].

În metoda colorimetrică cu 4-aminoantipirină, determinarea fenolilor nu este influențată de sulfuri (pînă la 20 ppm), cianuri (40 ppm), carbonați, tiosulfați și sulfați (pînă la 800 ppm, fiecare), piridină (pînă la 4000 ppm). Interferența sulfurilor peste limita arătată se elimină prin adăugare de Triton X-100 [15].

Fenolii se pot determina colorimetric din ape și cu ajutorul amestecului de reactivi 4-aminoantipirină și *p-aminodimetilanilină* [16]. În metodă interferă anilina, sulfura de sodiu, cianura de sodiu, sulfitul de sodiu, tiocianatul de sodiu și din această cauză autorii recomandă determinarea fenolilor numai după distilare din probele de apă acidulate și tratate cu săruri ale metalelor grele.

4-aminoantipirina se utilizează și pentru determinarea colorimetrică a compusului *2,4-diclorfenol*, după separarea acestuia prin extracție cu solvenți organici.

În acest scop, 250 ml probă de apă se transferă într-o pîlnie de separare, se tratează cu 10 ml HCl concentrat și se extrage de trei ori, prin agitare timp de 3 minute, cu cîte 50 ml eter de petrol. Extractele se reunesc, se spală de două ori cu cîte 50 ml apă bidistilată și compusul se reextrage în fază apoasă prin agitare, timp de 3 minute, cu $NH_4OH$ 0,05 N, în porțiuni de 10 ; 5 și 5 ml. Fazele amoniacale reunite se aduc la pH 8

prin tratare cu 20 ml tampon fosfat (104,5 g $K_2HPO_4$ și 72,3 g $KH_2PO_4$ se dizolvă într-un balon cotat de 1000 ml cu apă bidistilată). Soluția se transferă într-un balon cotat de 50 ml și se tratează cu 2 ml 4-aminoantipirină 0,5% și cu 1 ml fericianură de potasiu 2%, agitînd de fiecare dată. Balonul se completează cu apă bidistilată pînă la semn și după 15 minute se compară intensitatea culorii cu o serie de soluții etalon, care conțin între 0 și 0,1 mg de 2,4-diclorfenol.

Reactivul 4-aminoantipirina se folosește cu rezultate bune și la determinarea colorimetrică a *penta-clorofenolului*, dar numai după oxidare cu acid azotic [17].

*Piramidonul*. Se condensează cu fenolii, în mediu alcalin și în prezență de oxidanți, formînd compuși colorați în oranj care se fotometrează. Reacția este asemănătoare cu cea prezentată la 4-aminoantipirină. În metodă interferă hidrogenul sulfurat, tiosulfații, tiocianații, cianurile, compușii organici volatili și de aceea determinarea se efectuează numai după separarea fenolilor prin distilare [1, 18].

Un volum de 100 ml distilat se tratează cu 5 ml soluție tampon cu *p*H 9,3 (50 g $NH_4Cl$ și 40 ml soluție concentrată de amoniac se aduc într-un balon de 1000 ml cu apă distilată). Apoi se adaugă 0,5 ml soluție 7% de piramidon (în alcool etilic) și 5 ml fericianură de potasiu 8%, se omogenizează prin agitare și se lasă în repaus 30 minute, timp necesar formării complexului de condensare. După agitarea probei cu 10 ml amestec de cloroform-alcool izoamilic 1 : 2, timp de 2 minute, faza organică se separă, se filtrează prin vată de sticlă și se fotometrează pe un filtru albastru față de o soluție martor. Se raportează la un grafic de etalonare, trasat prin diluarea progresivă a unei soluții de fenol, dozată bromatometric.

Căzăceanu [19] concentrează fenolii din probe de apă pe rășini cationice, îi eluează ca fenoxizi și apoi îi analizează fotometric cu piramidon.

*α-nitrozo-β-naftolul*. Se utilizează pentru determinarea spectrofotometrică a *rezorcinei* [20].

Un volum de 25 ml probă de apă, care conține 2,5—25 ug rezorcină, se tratează cu 0,2 ml soluție de α-nitrozo-β-naftol 1% (în alcool etilic). Proba se încălzește 5 minute pe o baie de apă adusă la fierbere, se adaugă 0,5 ml $HNO_3$ concentrat și se lasă să se răcească. Se trece într-o pîlnie de separare și se extrage de 2 ori cu 10 și respectiv cu 5 ml benzen. Din faza organică reunită rezorcina se reextrage în fază apoasă prin agitare de 2 ori cu 10 ml $H_2SO_4$ 50%. Soluția apoasă se transferă într-un balon cotat de 25 ml, se aduce la semn cu $H_2SO_4$ 50%, se omogenizează prin agitare și se măsoară absorbanța pe un filtru verde (490—570 nm).

În reacție interferă ceilalți polifenoli și deci metoda poate fi aplicată pentru determinarea globală a polifenolilor. Atunci cînd interesează numai determinarea rezorcinei, în prezența altor polifenoli, produsul de condensare cu α-nitrozo-β naftol se extrage din mediu slab alcalin.

Reactivul α-nitro-β-naftol se poate utiliza și pentru determinarea spectrofotometrică a *p-crezolului* în prezența m-crezolului [21]. Metoda se bazează pe formarea unui complex de culoare roșie, în mediu de acid acetic, acid clorhidric și nitrit de sodiu.

*Acidul sulfanilic*. Se utilizează pentru determinarea fotometrică a fenolilor *para-substituiți* [22]. Metoda se bazează pe diazotarea fenolilor para-substituiți cu acidul sulfanilic.

În probele de apă reziduală se complexează ceilalți fenoli cu 4-aminoantipirină și soluțiile se trec printr-o coloană cu rășină Dowex 1-X8 (forma $OH^-$). Fenolii para-substituiți se reține pe coloană în timp ce fenolii complexați cu 4-aminoantipirină trec odată cu soluția. De pe coloană, fenolii para-substituiți se eluează cu alcool metilic și clorura de sodiu (1 : 1) sau cu alcool metilic și acid acetic 1,7 N (1 : 1). În continuare, urmează diazotarea cu acid sulfanilic și măsurarea absorbanței la 495 nm. Astfel, se determină : *p-crezolul ; 2,4-xilenolul ; 3,4-xilenolul* și *p-etilfenolul.*

*1,10-fenantrolina.* Cantități mici de *hidrochinonă* în apele reziduale se determină colorimetric cu 1,10-fenantrolină [23].

La 5 ml probă de apă se adaugă 1 ml soluție tampon acetic (*p*H 5,75), 1 ml clorură ferică 0,004 N care conține 1,5 ml HCl pe litru și 0,5 ml reactiv 0,5% care conține 2 ml HCl pe litru. Proba se diluează la 20 ml cu apă distilată, se lasă în repaus o oră pentru definitivarea reacției și se măsoară absorbanța la 508 nm. În prezența rezorcinei și pirocatehinei care interferă, proba de apă se tratează cu acetat de plumb, se potrivește *p*H-ul între valorile 5,75—5,85 cu NaOH 0,1 N și după 10 minute se adaugă 0,25 ml sulfit de sodiu 2%, proaspăt preparat. Se continuă ca mai sus și se măsoară absorbanța după 30 minute.

Colorimetric, fenolii se mai pot determina în ape cu ajutorul reactivilor : *2,6-dibromchinonă clorimidă* [24] și *3-metil-2-benzo-tiazolinonă hidrazonă* [25, 26]. Metoda care utilizează ultimul reactiv este automatizată, dar poate fi folosită numai după separarea fenolilor prin distilare.

## 4.7.3. METODE CROMATOGRAFICE

*Cromatografie pe strat subțire*

Probele de apă care conțin fenoli se aplică la anumite distanțe (2—3 cm) la marginea plăcilor cromatografice. Fenolii migrează cu ajutorul unor amestecuri de solvenți și spoturile se developează cu reactivi. Determinarea cantitativă se efectuează prin măsurarea R -urilor și compararea acestora cu etaloane sau prin eluarea spoturilor și măsurare colorimetrică.

Pentru determinarea *fenolilor* din apă ca suport pentru strat se utilizează un amestec de Kieselgel A, Supergel și $Al_2O_3$, iar ca sisteme de migrare : cloroform-acid acetic (5 : 1) ; cloroform-acetonă-acid acetic (10 : 2 : 1) ; benzen-acid acetic (5 : 1) ; eter de petrol-tetraclorură de carbon-acid acetic (4 : 6 : 1). Ultimul amestec de solvenți este slab pentru polifenoli, dar este foarte eficient pentru monofenoli.

În aceeași lucrare [20] s-a ajuns la concluzia că pentru determinarea fenolului ordinar și *o-, m-, și p-dihidroxibenzenului,* cele mai bune rezultate se obțin cu suportul $Al_2O_3$-Supergel (1 : 1) — gips 20% și cu sistemul de migrare cloroform-acetonă-ditilamină (4 : 2 : 0,2).

Într-o altă metodă [27], după concentrarea probelor de apă fenolii se cromatografiază pe straturi subțiri de silicagel G, se migrează cu benzen-ciclohexan-dietilamină (5 : 4 : 1) și se determină prin valoarea $R_f$ și prin intensitatea colorației spotului cu reactivul p-nitrobenzen-diazoniumtetrafluoroborat. Pentru diferiți fenoli sensibilitatea metodei este sub 1 μg/l.

*Clorofenolii* din probe de apă au fost determinați de către Gebott [28]. În această metodă se utilizează silicagelul grăunțos, produs de firma Gelman-Camag, compactizat cu 13% ipsos și cu 2% indicator pentru ultraviolet sau alumină DSF-5, produsă de aceeași firmă, în amestec cu 5% ipsos și 2% indicator pentru UV.

Pentru cromatografiere *unidirecțională* probele de apă și standardele care conțin 1 μg clorofenol/ml se amestecă cu acetonă. Apoi din soluție se spotează pe un strat subțire de silicagel, se usucă și se echilibrează într-o cameră cromatografică. Cînd migrarea a ajuns la înălțimea de 15 cm, plăcile se usucă și se examinează în lumină ultravioletă, la 254 nm.

Aceeași tehnică se utilizează pe un suport de alumină, solventul de migrare fiind ligroină-benzen (50 : 50) și se compară valorile $R_f$ ale probelor de apă cu cele ale standardelor.

Clorofenolii din apele cu miros aromatic au fost determinați și prin cromatografie *bidirecțională* [29]. În acest scop, în afară de suportul Kieselgel A, Supergel, singuri sau în amestec cu alumină și de solvenții cloroform, acetonă, acid acetic, eter de petrol, tetraclorură de carbon, se utilizează reactivii suplimentari ca 4-aminoantipirina și nitratul de argint. Sensibilitatea metodei pe ambele direcții este de sub 1 ppb de clorofenol.

*Gaz-lichid-cromatografie*

Cantități de fenoli de ordinul microgramelor se cloro-acetilează și apoi se determină prin gaz-lichid-cromatografie cu captură electronică [30]. Ca gaz purtător se utilizează azotul, iar ca detector, tritiu. Metoda permite determinarea a 0,01 ppb de *pentaclorofenol* [31].

Separarea și determinarea se poate efectua și după metilare cu dimetil sulfat din mediu alcalin [32].

Baker și Malo [33] injectează direct proba de apă în dispozitivul pentru gaz-lichid-cromatografiere și determină *fenolii* monohidroxilici cu ajutorul detectorului de flacără ionizantă.

*Indolul* și *orto-fenil-fenolul* în urme (10—200 ppm) din apele poluate se separă direct prin gaz-lichid-cromatografie pe 5% butandiol succinat/coloană Gas Chrom Q, la 170°C [34]. Pentru determinare se utilizează azotul ca gaz purtător și un detector pe bază de flacără ionizantă de hidrogen. Devierea standard este mai mică de 3%.

### 4.7.4. ALTE CERCETĂRI

Fenolii din apă se pot determina automat, în prezența clorului, printr-o metodă C.C.O. (consum chimic de oxigen) [35]. Ca standard de comparație se utilizează o soluție proaspătă de dextroză.

Berka și Zaveksy [36] au stabilit că oxidabilitatea fenolilor din ape se poate determina prin refluxarea probei, timp de 15 minute, cu un exces dintr-o soluție de $KMnO_4$ în prezența carbonatului de sodiu.

Strafelda [37] descrie 3 metode și echipamentul necesar pentru determinarea automatică a fenolului din apele reziduale : 1) oxidarea directă a fenolului pe un electrod staționar de aur ; 2) măsurarea directă a conținutului total de fenol din reacția lui cu bromul (descreșterea bromului

liber, măsurată biamperometric este proporțională cu conținutul de fenol) ; 3) titrarea coulometrică continuă cu brom.

Corespunzător celor 3 metode se pot determina : $10^{-7}$—$5 \cdot 10^{-6}$M $10^{-8}$—$5 \cdot 10^{-6}$M și 1 mg fenol/l.

## BIBLIOGRAFIE


1. Sergeeva, N. P. : Novye Metody Analiza Khim. Sostava Podzemn. Vod., 1967, 123—7 ; C.A., 68, 71976 n (1968).
2. Kondo, G. ; Murakami, Y. : Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 417—18 (1965) ; C.A., 62, 14333 h (1965).
3. Selezneva, L. I. ; Kogan, S. S. : Org. Veshchestvo Podzemn. Vod. Ego Znachenie Neft. Geol., 1967, 257—66 ; C.A., 70, 109065 w (1969).
4. Lewis, W. L. : Louisiana State Univ., Div. Eng. Res. Bull., 80, 48—53 (1965) ; Anal. Chem., 39, No. 5, 279 R (1967).
5. Saltzman, R. S. : Environ. Pollut. Instrum., 1969, 134—43 ; Anal. Chem., 45, No. 5, 387 R (1973).
6. Fountaine, J. E. ; Joshipura, P. B. ; Keliher, P. N. ; Johnson, J. D. : Anal. Chem., 46, 62 (1974).
7. Bramer, H. C. ; Walsh, M. J. ; Caruso, S. C. : Water Sewage Works, 113, 275—8 (1966) ; Anal. Chem., 41, No. 5, 343 R (1969).
8. Martin, J. M., Jr. ; Orr, C. R. ; Kincannon, C. B. ; Bishop, J. L. : J. Water Pollution Control Federation, 39, 21—32 (1967) ; Anal. Chem., Ibid.
9. Cazaceanu, E. : Anal. Chem., 2, 69—73 (1971).
10. Melpolder, F. W. et al. : Chem. Phys. Appl. Surface Active Subst. Proc. Int. Congr., 4th, 1964, 3, 117—29 (1967) ; C.A., 72, 6071 g (1970).
11. Makhinya, A. P. : Gig. Sanit., 32, 58—60 (1967) ; C. A., 66, 108066 c (1967).
12. Faust, S. D. ; Mikulewicz, E. W. : Water Res., 1, 405—18 (1967) ; Anal. Chem., 41, No. 5, 343 R (1969).
13. Stroehl, G. W. : Mikrochim. Acta, 1969, 130—3 ; C.A., 70, 70964 m (1969).
14. Zanoni, L. : Boll. Lab. Chim. Prov., 19, 399—403 (1968) ; C.A., 70, 6425 j (1969).
15. Ito, M. ; Musha, S. ; Tokuwame, M. : Bunseki Kagaku, 16, 775—80 (1967) ; C.A., 67, 111283 x (1967).
16. Palaty, J. ; Deylova, L. : Sb. Vysoke Skoly Chem.-Technol. Praze, Oddil Fak. Technol. Paliv Vody, 4, 251—8 (1960) ; C.A., 62, 14333 b (1965).
17. Uede, K. ; Nagai, M. ; Osafune, M. : Osaka Shiritsu Eisei Kenkyu-Sho Kenkyu Hokoku, 1962, pp. 19—22 ; C.A., 61, 15834 e (1964).
18. Alekseeva, L. M. : Tr. Gos. Okeanogr. Inst., 1972, p. 60 ; C.A., 79, 9669 p (1973).
19. Cazaceanu, E. : Lucr. Conf. Nat. Chim. Anal., 3rd, 3, 299—303 (1971) ; C.A., 76, 131187 h (1972).
20. Bidlo, Z. ; Diasova, D. : Chem. Prum., 16, 105—7 (1966) ; C.A., 65, 18329 e (1966).
21. Kapisinska, V. : Vodni Hospodarstvi, 17, 503 (1967) ; C.A., 68, 89791 h (1968).
22. Higashiura, M. : Kagaku To Kogyo, 40, 90—7 (1966) ; C.A., 65, 8553 f (1966).
23. Lure, Yu. Yu. ; Nikolaeva, Z. V. : Zavodsk. Lab., 31, 802—3 (1965) ; C.A., 63, 12859 a (1965).
24. Dozanska, W. ; Sikorowska, C. : RocznikiUPanstwowego Zakladu Hig., 17, 87—93 (1966) ; C.A., 65, 6917 a (1966).
25. Friestad, H. O. ; Ott, D. E. ; Gunther, F. A. : Anal. Chem., 41, 1750—4 (1969).
26. Goulden, P. D. ; Brooksbank, P. ; Day, M. B. : Anal. Chem., 45, 2430 (1973).

27. Smith, D.; Lichtenberg, J. J.: Amer. Soc. Test. Mater., Spec. Tech. Publ., 448, 78—95 (1969); Anal. Chem., 43, No. 5, 375 R (1971).
28. Gebott, M. D.: Solutions (Ann Arbor), 6, 8—10 (1967); Anal. Chem., 41, No 5, 343 R (1969).
29. Zigler, M. G.; Phillips, W. F.: Environ. Sci. Technol., 1, 65—7 (1967); Anal. Chem., 41, No. 5, 343 R (1969).
30. Argauer, R. J.: Anal. Chem., 40, 122—4 (1968).
31. Chau, A. S. Y.; Coburn, J. A.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 57, 389 (1974).
32. Semenchenko, L. V.; Kaplin, V. T.: Zh. Anal. Khim., 23, 1257—9 (1968).
33. Baker, R. A., Malo, B. A.; Environ. Sci. Technol., 1, 997—1007 (1967); Anal. Chem., 41, No. 5, 343 R (1969).
34. Hermann, T. S.; Post, A. A.: Anal. Chem., 40, 1573—6 (1968).
35. Hertzog, D.: Prod. Probl. Pharm., 24, 497—593 (1969); C.A., 72, 35557 a (1970).
36. Berka, A.; Zavesky, Z.: Chem. Listy, 63, 1148—52 (1969); C.A., 71, 116338 m (1969).
37. Strafelda, F.: Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze. Anal. Chem., 1970, 31—50; C.A., 74, 102845 z (1971).

## 4.8. DETERMINAREA BAZELOR ORGANICE

*Piridina* și derivații acesteia se determină *colorimetric* [1]. După separare prin distilare, proba se tratează cu bromcian și prin reacții secundare, piridina trece în aldehidă glutamică. Aceasta reacționează cu anilină cînd rezultă baze Schiff de culoare portocalie, care se stabilizează prin extracție în alcool izoamilic și se compară cu standarde.

Spiridonova și Kogan [2] descriu o metodă pentru determinarea a 20—200 μg piridină/l în ape minerale, cu o eroare de 2—6%.

*Piperidina* și *morfolina* formează complecși cu ditiocarbamatul de cupru, care se extrag în cloroform și se *fotometrează* [3].

*Nicotina*. Se determină *cromatografic* în probele de apă [4]. Limita inferioară de determinare este de 10 μg nicotină pe proba de analiză.

Bazele piridinice, hidrocarburile aromatice și cetonele se determină din probe de apă prin injectare directă gaz-cromatografică [5]. Limita inferioară de determinare a piridinei și omologilor săi este de 40 mg/l.

### BIBLIOGRAFIE

1. Maurie, Iu.; Ribinikova, A.: Metode de analiză chimică a apelor reziduale industriale (trad. din l. rusă), București, I.D.T., 1958.
2. Spiridonova, G. I.; Kogan, S. S.; Org. Veshchestvo Podzemn. Vod. Ego Znachenie Neft. Geol., 1967, 273—80; C.A., 70, 50373 q (1969).
3. Drobot, G. K.; Rubchinskaya, S. M.; Mikhailova, N. M.: Energetik., 1970, 20—1; C.A., 74, 34490 c (1971).
4. Hegi, H. R.; Fischer, E.; Maerki, E.: Schweiz. Z. Hydrol., 26, 91—101 (1964); C.A., 63, 5372 d (1965).
5. Novotny, J.: Chem. Prum., 20, 575 (1970); C.A., 74, 79301 h (1971).

## 4.9. DETERMINAREA ULEIURILOR MINERALE ȘI PRODUȘILOR PETROLIERI

Uleiurile minerale și produșii petrolieri provin în sursele de apă pe căi multiple : a) din gazele de zăcămînt ; b) din apele de sondă ; c) deversarea apelor reziduale din cocserii și rafinăriile de petrol și d) spălarea instalațiilor, motoarelor, tancurilor petroliere, cisternelor etc.

### 4.9.1. METODE GRAVIMETRICE

Uleiurile minerale și produșii petrolieri se concentrează din probele de apă prin extracție directă cu solvenți organici, prin coagulare cu hidroxizi metalici sau prin evaporare sub vid.

Un litru probă de apă se tratează cu 50 g $MgCl_2$ și se extrage de 4 ori cu cîte 50 ml eter de petrol. Extractele reunite se aduc la *p*H 7 cuHCl [1], se spală cu apă, se deshidratează pe sulfat de sodiu anhidru timp de 12 ore și se filtrează. Sulfatul de sodiu se spală de 3 ori cu cîte 5 ml eter de petrol, care se reunește cu filtratul anterior. Eterul de petrol se evaporă în cea mai mare parte pe o baie de apă la 80°C, se usucă la 80°C în etuvă și se cîntărește reziduul.

Nagibina și Ershova [2] arată că determinarea produșilor petrolieri în apele reziduale industriale, prin extracție, evaporarea solventului și cîntărirea reziduului conduce la rezultate diferite, în funcție de solventul utilizat : eter de petrol, benzen sau oxid de etilen. Diferențele sînt mici cînd probele de apă conțin numai produse distilate din petrol și nitrobenzen, dar sînt apreciabile cînd apa conține acizi grași sintetici și alkilfenoli.

În vederea determinării gravimetrice o separare bună a produselor petroliere din ape sărate se efectuează prin procedeul combinat extracție în hexan-cromatografie pe coloană [3].

Uleiurile minerale se concentrează în ape prin coagulare cu $Al(OH)_3$ [4]. În acest scop, un litru probă de apă se tratează cu 3 ml sulfat de aluminiu 10% și cu 1 ml carbonat de sodiu 20%. Se omogenizează prin agitare și se lasă în repaus pentru sedimentarea precipitatului. Prin sifonare, se elimină lichidul limpede, iar precipitatul se transformă într-o pîlnie de separare și se extrage de trei ori cu cîte 20 ml eter de petrol. Extractele se reunesc într-o altă pîlnie de separare, se spală de 3 ori cu porțiuni mici de apă distilată, se tratează cu o cantitate mică de sulfat de sodiu anhidru și se lasă în repaus 10—15 ore. Se filtrează printr-un filtru uscat într-o capsulă tarată. Se evaporă eterul pe o baie de apă, reziduul se usucă la 105°C, timp de o oră și se cîntărește.

Uleiurile și materiile grase din probele de apă se concentrează și prin distilare în vid [5].

Un volum de 500 ml probă de apă se distilă sub vid. Reziduul se tratează cu 10 ml soluție de complexon III 10%, 50 g NaCl și 5 ml $CCl_4$, într-o pîlnie de separare. Se adaugă 10 ml soluție de NaOH, se agită timp de o oră și se lasă în repaus 15 minute. Stratul inferior se transferă într-o eprubetă și se centrifughează 5 minute cu o viteză de 3500 ture/mi-

nut. Apoi se decantează soluția de la suprafață iar stratul inferior se trece cantitativ pe un filtru, se distilă la vid la 20°C, în condiții stabilite de timp și presiune, apoi se cîntărește. Eroarea metodei este de 15%.

Cantități în urme de uleiuri minerale din ape se extrag cu clorură de metilen și se măsoară prin evaporare pe platanul unei microbalanțe cu cristal [6].

### 4.9.2. METODE PICNOMETRICE

Proba de apă se extrage de 3 ori cu cîte 20 ml $CCl_4$ [7]. Extractele reunite se deshidratează, timp de o oră, cu 10 g $CaCl_2$ și se filtrează. Solventul se elimină parțial prin evaporare pe o baie de apă pînă cînd mai rămîn 7 ml, care se transferă într-un picnometru de 10 ml. Se completează la semn cu $CCl_4$ și se lasă în repaus 20—30 minute, la 20°C±1°. Cantitatea de produși petrolieri se determină prin calcul.

### 4.9.3. METODE OPTICE

*Examinare în IR.* Este cel mai frecvent utilizată.

Uleiurile minerale din apele de suprafață sau subterane se determină prin spectrometrie în infraroșu [8, 9]. Un litru probă de apă se extrage o singură dată cu 50 ml $CCl_4$ și se măsoară absorbanța benzilor CH între 3 și 3,5 u. Pentru 30 ppm de uleiuri, eroarea este de ±9,2%. Folosind $CCl_4$ ca standard intern și efectuînd măsurătorile de absorbanță la 2866, 2873 și 2941 $cm^{-1}$ [10] determinarea experimentală se caracterizează prin aceeași precizie.

Hellmann [11] analizează posibilitățile și limitele spectroscopiei în infraroșu pentru determinarea uleiurilor minerale și produșilor combustibili din apele de suprafață. Totodată face recomandări privind recoltarea probelor, pretratarea, separarea hidrocarburilor nepolare de cele polare, măsurarea spectrelor, determinarea conținutului de hidrocarburi și surse de erori.

Pentru determinarea petrolului și produșilor petrolieri din apă, Golubeva [12] utilizează o prismă de fluorură de litiu și o celulă cu fantă.

Un volum de 500 ml probă de apă se amestecă cu $H_2SO_4$ (1 : 1) și cu 25 ml $CCl_4$ într-o pîlnie de separare. Se agită puternic 5 minute și apoi proba se lasă în repaus 15 minute. Faza organică se separă și se filtrează printr-o hîrtie de filtru fără cenușe. Primii 2—3 ml de filtru se aruncă și apoi se înregistrează spectrul în infraroșu pentru restul de filtrat, așezat într-o cuvă cu grosimea de 5 mm. Dacă concentrația de petrol sau produși petrolieri este mai mică de 1 mg/l, atunci se ia în analiză 1 litru probă de apă, se efectuează extracția cu 12 ml $CCl_4$ și spectrul se înregistrează pentru soluția din cuvă cu grosime de 10 mm. Eroarea relativă a metodei este de ±5%.

Hidrocarburile nepolare din ape sărate se extrag cu tetraclorură de carbon, se separă pe o coloană cromatografică și apoi se determină prin spectrofotometrie în infraroșu [13].

*Examinare în UV.* Uleiul diesel din apă se extrage de 3 ori cu porțiuni mici de n-hexan și se măsoară absorbanța fazei organice la 220 nm [14]. Sau uleiurile se extrag din ape cu $CCl_4$ și absorbanța se măsoară la 320 nm [15].

Multe tehnici de lucru utilizează măsurarea *fluorescenței* sau *luminiscenței*. Astfel, Yudilevich [16] extrage petrolul din probe de apă cu benzen sau gazolină B-70. Un volum de 100—300 ml probă de apă se tratează cu 2—3 picături de acid sulfuric și se agită 5 minute cu 20—60 ml de solvent pur neluminiscent. Extractul se filtrează și se transferă într-o celulă pentru examinare. Standardele se prepară din probele de apă, purificate prin extracție cu același solvent. Apoi la acestea se adaugă cantități cunoscute de petrol și se prelucrează ca mai sus. Pentru determinare se utilizează un comparator vizual de luminiscență LK-1, cu o lampă de mercur-cuarț de înaltă presiune care luminează la temperatura camerei.

Concentrația produșilor petrolieri din apă se poate înregistra direct cu un aparat *automat*, care folosește ca sursă de iluminare o lampă de mercur [17]. Filtre de lumină cu benzile de 50—70 nm acoperă un domeniu de examinare *fluorometrică* între 300—750 nm. Sensibilitatea metodei este de 0,5 μg/l. Pentru cantități de 0,5—10 μg/l eroarea maximă de determinare este de 1 μg/l.

Uleiul mineral din 100 ml probă de apă se separă prin două extracții cu câte 50 ml eter de petrol și agitînd câte 2 minute [18]. Se determină fluorescența la lumină ultravioletă și se raportează la un grafic de etalonare, trasat între 1 și 100 mg ulei/l.

Bauer și Driescher [19] folosesc un *analizor* de fluorescență pentru determinarea a 1 ppm de ulei mineral în apă. Fluorescența emulsiilor de ulei, preparate ultrasonic, se determină la 365 nm.

Imanuilov [20] arată că metodele de examinare în UV, fluorescente și luminiscente, pentru analiza produșilor petrolieri din ape, au o precizie mai mică față de spectroscopia în infraroșu.

*Examinarea luminii reflectate.* Conținutul de ulei din ape sărate se determină *automatic* cu ajutorul aparatului oleometru [21]. Principiul de determinare constă în măsurarea raportului dintre intensitățile de lumină transmisă și reflectată, după emulsificarea probei.

### 4.9.4. METODE CROMATOGRAFICE

*Cromatografie pe hîrtie.* Produșii petrolieri din apele naturale și din apele de sondă se determină prin cromatografia pe hîrtie [22]. Hîrtia cromatografică se impregnează cu 1—5% soluție de silicon în ciclohexanonă. Ca fază mobilă se folosește un amestec de cloroform și eter de petrol. Valorile $R_f$ caracterizează 3 zone cromatografice, corespunzătoare țițeiului, reziduurilor de distilare și uleiului mineral.

*Gaz-cromatografie.* Concentrații de gazolină de ordinul a 1 mg/l se determină gaz-cromatografic [23]. Proba se extrage cu fenilnitrat și apoi extractul se trece printr-o coloană de cupru, cu lungimea de 3 m, care conține 10% polietilenglicol și Cromosorb W. Antrenarea de pe coloană se efectuează cu azot și hidrogen (debit 25 ml/minut) și se analizează cu un detector de flacără ionizantă.

Și uleiul mineral din ape se poate determina gaz-cromatografic, după separare prin extracție [24] sau mai bine după extracție în n-pentan și adsorbție cu Florisil [25].

*Cromatografie pe strat subțire.* Se potrivește pH-ul probei de apă la valoarea 4—4,5 și se efectuează extracția cu amestec de cloroform și alcool metilic. Stratul cloroformic se separă și se evaporă la uscare. Reziduul se dizolvă în cloroform (1 ml $CHCl_3$ pentru fiecare mg de reziduu). O placă de silicagel, care conține 13% sulfat de calciu, se activează la 110°C, timp de 2 ore. Probele și standardele se spotează și placa se încălzește 10 minute. După echilibrare într-o cameră cromatografică, timp de mai multe ore, se adaugă 100 ml dintr-unul din amestecurile de solvenți : hexan, acetat de etil și acid acetic (90 : 10 : 1) ; hexan, pentan și acetat de etil (50 : 40 : 10) și hexan, cloroform și acid acetic (90 : 10 : 1). Culoarea cea mai frumoasă a spoturilor se obține cu developanții : 1) $H_2SO_4$ + 0,5% formaldehidă și 2) 80 volume de $CCl_4$ + 20 volume de $SbCl_5$. Metoda aceasta a dat rezultate foarte bune la analiza uleiurilor minerale [26].

Într-un alt procedeu [27] cromatogramele se developează pe plăci care se pulverizează cu 7 ml acid fosfomolibdenic 1% în alcoolul butilic terțiar. Cantitatea de ulei se estimează prin comparare cu cromatograme obținute pentru concentrații cunoscute de ulei. Metoda permite determinarea a 0,02 mg ulei mineral pe litru de apă.

*Metode cromatograf-luminicente.* Produșii petrolieri se extrag din probe de apă cu cloroform și se separă prin cromatografia pe strat subțire [28]. Grupe de substanțe polare, slab polare, hidrocarburi etc. repartizate pe zone, se extrag cu cloroform și se determină fluorometric.

## BIBLIOGRAFIE


1. Chalupa, J. ; Dvorakova, J. : Sb. Vysoke Skoly Chem. Technol. Praze, Technol. Vody, 5, 267—84 (1962) ; C.A., 63, 1587 f (1965).
2. Nagibina, T. E. ; Ershova, K. P. : Gigiena i Sanit., 30, 59—61 (1965) ; C.A., 63, 16022 b (1965).
3. Tokuev, Yu. S. ; Oradovskii, S. G. : Tr. Gos. Okeanogr. Inst., 1972, p. 54 ; C.A., 79, 34843 (1973).
4. Ghimicescu, G. ; Hîncu, I. : Chimia și controlul poluării apei, Editura tehnică, București, 1974.
5. Giebler, G. ; Koppe, P. ; Kempf, H. T. : Gas. Wassefach, 105, 1039—42 (1964) ; C.A., 61, 15904 d (1964).
6. Mengenhauser, J. V. : U. S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep., No. 762107, 20 pp (1973).
7. Bykov, M. I. ; Lakeeva, Z. S. : Neftepererabotka i Neftekhim., Nauchn.-Tekhn. Sb., 1965, pp. 45—6 ; C.A., 64, 4783 h (1966).
8. Fastabend, W. : Chem. Ingr. Tech., 37, 728—9 (1965) ; C.A., 63, 9660 e (1965).
9. Fastabend, W. : Dechema Monograf., 52, 85—98 (1964) ; C.A., 62, 8831 c (1965).
10. Imanuilov, L. A. : Zavod. Lab., 36, 1470—1 (1970) ; C.A., 74, 146180 h (1971).
11. Hellmann, H. : Deut. Gewaesserk. Mitt., 13, 19—24 (1969) ; C.A., 71, 53312 a (1969).

12. Golubeva, M. T. : Lab. Delo, 1966, 665—6 ; C.A., 66, 79455 w (1967).
13. Carlberg, S. R. ; Skarstedt, C. Bo : J. Cons., Cons. Int. Explor. Mer., 34, 506 (1972) ; C.A., 78, 151318 w (1973).
14. Reissaus, K. : Fortschr. Wasserchem. Ihrer Grenzgeb., 1968, 43—60 ; C.A., 71, 53310 y (1969).
15. Makotkina, G. S. : Fiz.-Khim. Metody Anal., 1970, 94—5 ; C.A., 76, 158127 a (1972).
16. Yudilevish, M. M. : Vodopodgotovka, Vod. Rezhim. Khim. Kontrol. Porosilovykh Ustanovkakh, SB. Statei, 2, 173—8 (1966) ; C.A., 68, 16020 w (1968).
17. Rychkova, V. I. : Elek. Sta., 40, 76—7 (1969) ; C.A., 71, 63968 h (1969).
18. Ionescu, D. T. ; Constantinescu, S. ; Margoci, G. ; Moţoc, M. ; Petre, I. : Analiza apelor, Editura tehnică, Bucureşti, 1968.
19. Bauer, K. ; Driescher, H. : Fortschr. Wosserchem. Ihrer. Grenzgeb., 1968, 31—42 ; C.A., 71, 42043 n (1969).
20. Imanuilov, L. A. : Transp. Khranenie Nefteprod. Uglevodorodn. Syrya, 1968, 7—9 ; C.A., 72, 82741 r (1970).
21. Yoshii, T. ; Katsuda, K. ; Ueda, K. : Kogyo Yosui, 105, 72—6 (1967) C.A., 71, 15868 d (1969).
22. Semenov, A. D. ; Beisova, M. P. ; Obraztsova, M. M. : Gidrokhim. Mater., 52, 127—32 (1969) ; C.A., 73, 17579 a (1970).
23. Jeltes, R. ; Veldink, R. : J. Chromatogr., 27, 242—5 (1967).
24. Jeltes, R. : Water Res., 3, 931—41 (1969) ; Anal. Chem., vol. 43, No. 5, 1971, 377 R.
25. Bridie, A. L. ; Bos, J. ; Herzberg, S. : J. Inst. Petrol., London, 59, 263 (1973) ; C.A., 80, 99960 z (1974).
26. Lambert, G. : Tribune CEBEDEAU (Centre Belge Etude Doc. Eaux), 20, 279—85 (1966) ; C.A., 66, 21993 d (1967).
27. Giebler, G. ; Koppe, P. ; Kempf, H. T. : Gas Wasserfach, 105, 1093—7 (1964) ; C.A., 61, 15904 e (1964).
28. Semenov, A. D. : Gig. Sanit., 35, 65—8 (1970) ; C.A., 73, 69672 v (1970).

## 4.10. DETERMINAREA DETERGENŢILOR

Dezvoltarea vertiginoasă a industriei chimice şi a bunurilor de consum necesită fabricarea unor cantităţi mari de agenţi de suprafaţă, atît pentru procesele de sinteză chimică, cît şi pentru prelucrarea diferitelor fibre textile şi a pielii. Dacă la acestea se adaugă necesarul de auxiliari specifici industriei petrolului şi reactivi de flotaţie pentru metalurgia neferoasă, cum şi satisfacerea nevoilor crescînde ale populaţiei cu produse de spălare ieftine şi de bună calitate, atunci se justifică cu prisosinţă producerea şi utilizarea pe scară tot mai largă a detergenţilor sintetici.

Dar odată cu creşterea consumului de detergenţi, prin deversarea apelor uzate, a apărut şi pericolul poluării tot mai accentuate a surselor de apă.

Această situaţie a atras după sine preocuparea specialiştilor pentru detectarea, determinarea şi eliminarea detergenţilor din ape.

Clasificarea sumară a detergenţilor se prezintă astfel :

a) *detergenţi anionici :* uleiuri şi grăsimi sulfatate, agenţi anionici carboxilaţi, alchil-sulfaţi primari (alcooli graşi sulfataţi), alchil-sulfaţi secun-

dari (alcooli secundari sulfatați), alchil-sulfonați, alchil-aril-sulfonați, sulfonați din petrol, produse polietoxilate sulfatate etc.;

b) *detergenți cationici:* amine, săruri și baze cu azot cuaternar, săruri de sulfoniu și săruri de fosfoniu;

c) *detergenți neionici:* esteri ai acizilor grași cu alcooli și polialcooli, produse polietoxilate, produse de condensare a acizilor grași cu aminoalcooli etc.

Analiza cantitativă a fiecărui detergent în parte este posibilă, dar este foarte dificilă. Însă pentru controlul poluării apei este suficientă analiza globală pe cele trei grupe de agenți: anionici, cationici și neionici.

## 4.10.1. DETERGENȚI ANIONICI

După cum se observă din clasificarea prezentată mai sus, marea majoritate a detergenților anionici sînt alchil, aril-, alchil-aril-sulfați sau sulfonați. În mod obișnuit, radicalul alchil se caracterizează printr-un număr mare de atomi de carbon, astfel încît detergentul conține în molecula sa un anion voluminos: $R\text{-}SO_3^-$ sau $R\text{-}SO_4^-$. Această situație este propice pentru a utiliza ca reactivi aminele aromatice (benzidină sau p-toluidină) cînd se produc reacții de precipitare în care rezultă produșii de tipul: $R\text{-}SO_3H \cdot H_2NR'$.

După separare prin filtrare și spălare cu apă distilată, precipitatul se dizolvă pe filtru cu alcool etilic fierbinte și se titrează cu soluție 0,1 N de NaOH, regenerîndu-se sarea de sodiu a agentului anionic (detergentul) și amina aromatică. Acesta este principiul metodei de terminare cu *clorhidrat de p-toluidină*, descris în STAS 4117-66.

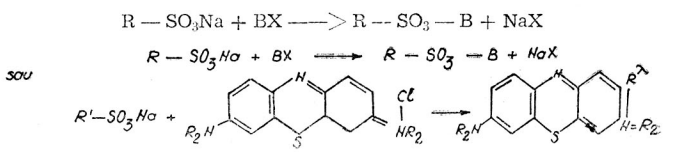
Dar metodele de determinare a detergenților cu clorhidrați de benzidină și p-toluidină nu sînt adecvate pentru analiza din ape întrucît concentrația agenților anionici este mică.

Rezultate foarte bune se obțin dacă se utilizează *metodele colorimetrice*, bazate pe cuplarea anionului detergentului cu cationul unui colorant organic bazic (Albastru de metilen, albastru de toluidină, azur A, cristal violet, verde de metil etc.).

Reacția de bază este:

$$R - SO_3Na + BX \longrightarrow R - SO_3 - B + NaX$$

sau




Complexul format se extrage cu cloroform și se colorimetrează.

### 4.10.1.1. METODE COLORIMETRICE

*Albastru de metilen.* Din 30 de articole publicate în ultimii 10 ani, 23se referă la determinarea colorimetrică a detergenților anionici cu albastru de metil (metoda Longwell-Maniece).

Un volum de 100 ml probă de apă reziduală se transferă într-o pîlnie de separare. Se alcalinizează cu NaOH 1 N, în prezenţă de fenolftaleină şi apoi se adaugă cu picătura $H_2SO_4$ 1 N, pînă la dispariţia virajului. Soluţia se tratează cu 25 ml albastru de metilen (0,1 g reactiv se dizolvă în 100 ml apă distilată ; 30 ml din această soluţie se trece într-un balon cotat de 1000 ml, se adaugă 500 ml apă distilată, 6,8 ml $H_2SO_4$ concentrat, 50 g $Na_2HPO_4$ şi se aduce cu apă la semn). Complexul se extrage cu cîte 10 ml cloroform, agitînd 30 secunde, pînă cînd stratul cloroformic rămîne incolor. Extractele se reunesc într-o altă pîlnie de separare în care se află 50 ml apă de spălare (50 g $Na_2HPO_4$ se dizolvă în 500 ml apă distilată, se adaugă 6,8 ml $H_2SO_4$ concentrat şi se aduce la 1000 ml cu apă distilată). Se agită energic. Stratul cloroformic se filtrează prin vatăde sticlă într-un balon cotat de 100 ml, se completează la semn cu cloroform şi se măsoară absorbanţa după 30 minute la 650 nm, faţă de o probă de apă distilată tratată la fel [1].

Pentru trasarea graficului de etalonare, se iau 0,1 g de ABS (alchilbenzen-sulfonat de sodiu) şi se dizolvă cu 1000 ml apă distilată, într-un balon cotat. 10 ml din această soluţie se diluează de 10 ori într-un balon de 100 ml. În pîlnii de separare, se transferă 5, 10, 20 ... 90 ml din soluţia etalon, care conţine 0,01 mg ABS/ml, se dilează cu apă distilată pînă la 100 ml, se prelucrează ca mai sus, se examinează spectrofotometric faţă de o probă martor şi se trasează graficul de etalonare.

Mulţi cercetători s-au preocupat de problema interferenţelor.

Peintre şi Romens [2] fixează detergenţii anionici pe o răşină Amberlite IRA-68 (forma OH) şi apoi îi eluează cu amestec de acetonă şi NaOH 0,1 N.

Detergenţii anionici se separă de cei cationici cu ajutorul răşinii Zeo-Karb 225 [3, 4], la pH 6,5—7,4.

La determinarea detergenţilor anionici, interferenţele se pot reduce prin fierberea a 50 ml probă de apă cu 25 ml HCl, timp de o oră, prin adaptarea unui sistem derefluxare răcit cu apă [5]. După neutralizare cu NaOH, în prezenţă de fenolftaleină, se aplică metoda cu albastru de metilen. Astfel s-au determinat 0,02—0,14 mg de ABS.

Muzzi, Borgioli şi Laudati [6] studiază efectul clorului, azotului, sulfatului, tiocianatului, ionilor fosfat şi materiei grase asupra determinării detergenţilor anionici şi arată că materia grasă trebuie descompusă cu un amestec de $Cr_2O_3$ + $H_2SO_4$, înaintea aplicării metodei cu albastru de metilen.

Unii cercetători compară metoda clorimetrică a lui Longwell-Maniece cu alte metode.

Ito şi Narasaki [7] compară metodele colorometrice ale lui Abbott (cu Verde de metil) cu metoda Longwell-Maniece (cu Albastru de metilen) pentru determinarea cantităţilor în urme de ABS şi ajung la concluzia că metoda lui Abbott este superioară şi ca sensibilitate şi ca precizie. Referitor la interferenţe, autorii arată că : ionii tiocianat şi cianură interferă pozitiv, clorura de cobalt şi fenilamina interferă negativ, peste 10 ppm dintr-o serie de compuşi organici ca celuloza-CM, albumina bovină şi agenţii fluorescenţi care produc emulsii interferă sensibil.

Metoda cu Albastru de metilen este mai precisă decît metoda cu *albastru de toluidină* [8].

În schimb, metoda colorimetrică cu *azure A* este mai rapidă, mai sensibilă și mai selectivă față de metoda cu Albastru de metilen [9].

Metoda colorimetrică cu albastru de metilen a suferit unele modificări. Astfel, detergenții anionici în cantități de ordinul microgramelor se determină tamponînd proba de apă naturală la pH 10. Apoi se adaugă soluție neutră de reactiv, se extrage cu $CHCl_3$ și se măsoară absorbanța [10]. Sau, proba de apă se tratează cu apă oxigenată, tampon fosfat, cloroform, soluție neutră de albastru de metilen și după un minut de agitare se acidulează cu $H_2SO_4$ [11]. Apoi stratul cloroformic se compară cu standarde.

Grzbiela și Wysokinska [12] determină *Cerylbenzensulfonatul de sodiu* în apele de suprafață și menajere. Proba care conține 0,1—10 mg detergent/l se tratează cu $H_2O_2$ 30%, apoi cu fosfat trisodic și soluție neutră de albastru de metilen. Se extrage cu cloroform. La extract se adaugă soluție acidă de reactiv și se extrage din nou. Extracția din soluție alcalină și din soluție acidă se repetă de cîte 3 ori pentru eliminarea interferenților și apoi se măsoară absorbanța la 619 nm.

Din extractul cloroformic, colorantulse poate reextrage în fază apoasă și apoi se măsoară fotometric [13].

Cu unele modificări, metoda Longwell-Maniece poate fi utilizată pentru *determinări automate* ale detergenților anionici.

Esențialul constă în utilizarea unei seringi hipodermice de sticlă de 50 ml (tip Luer), montată orizontal într-un cadru de telefon și cuplată la un motor CCW cu 60 rotații pe minut. Seringa calibrată dă posibilitatea adăugării reactivului la proba de apă în mod periodic [14].

Cerylbenzensulfonatul de sodiu, în cantități de 0,05—1 mg se poate determina automat prin metoda colorimetrică cu albastru de metilen [15]. La proba de apă, captată în flux continuu, se adaugă reactiv și cloroform. Extractul cloroformic trece printr-un tub de filtrare în cuva colorimetrului și se măsoară absorbanța la 650 nm. Dacă se formează o emulsie cînd se adaugă cloroformul aceasta se elimină prin adăugarea unei soluții de $Na_2SO_4$ 10%, la probă.

Determinarea colorimetrică automată a detergenților anionici din ape cu albastru de metilen este descrisă și în articolele [16—18].

*Alte determinării colorimetrice.* Detergenții anionici din ape se mai determină colorimetric cu *verde de metil* [19] și cu Cristal Violet [20].

#### 4.10.1.2. ALTE METODE

*Determinarea turbidimetrică.* Alkil-benzensulfonatul de sodiu se poate determina turbidimetric, utilizînd o amină cu greutate moleculară mare [21].

*Determinare extractiv-polarografică.* Kambara și Aasebe [22] determină alkil-benzensulfonatul de sodiu în apă prin procedeele combinate extracție-polarografie. Metoda permite determinarea a 0,07—0,28 mg ABS/10 ml extras cloroformic.

*Determinare spectrofotometrică în infraroșu.* Cu o aproximație de 10%, metoda permite diferențierea dintre *ABS* și *LAS* (alkil-sulfonat linear [23].

*Determinare prin spectrofotometrie de absorbție atomică.* Metoda este utilizată pentru determinarea în urme a detergenților anionici și cationici

din apele sărate [24, 25]. Detergenții anionici în cantități de 10—500 μg/l, se determină după complexare cu sulfat de cupru, ortofenantrolină și extracție cu acetat de izobutil sau cu metilizobutilcetonă. Cuprul se determină în solvent prin spectrofotometrie de absorbție atomică. Precizia este de 5% pentru concentrații mai mari de 50 μg/l și aceasta crește pînă la 15% pentru concentrații mici. Ionii feric, percloric, tiocianic și nitric produc o interferență constantă, dar mică. Această interferență se compensează introducînd ionii respectivi în proba albă (martor). Hidrogenul sulfurat trebuie eliminat prin oxidare.

Detergenții cationici se complexează cu cantități cunoscute de detergenți anionici și apoi se determină excesul de detergent anionic. Pentru concentrații mai mari de 20 μg/l, eroarea este de 5—20%.

*Determinare radiometrică.* La proba de apă subterană sau potabilă se adaugă un exces dintr-o soluție de *ferroină* care conține $^{59}Fe$ și se extrage cu cloroform. Apoi se măsoară activitatea unei părți alicote din extract. Este indicat să se utilizeze procedeul adiționării standard de laurilsulfat de sodiu [26].

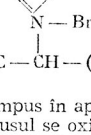
## 4.10.2. DETERGENȚI CATIONICI

Detergenții cationici sînt foarte puțin numeroși și se utilizează ca dezinfectanți. Puține sînt și datele din literatură, referitoare la determinarea acestor detergenți din ape.

Detergenții cationici se pot separa de detergenții anionici utilizînd rășina Zeo-Karb, la pH 6,5—7,0 [3, 4].

Pentru determinare, detergenții cationici se complexează cu un exces cunoscut de detergent anionic și apoi se determină excesul de detergent anionic [24, 25].

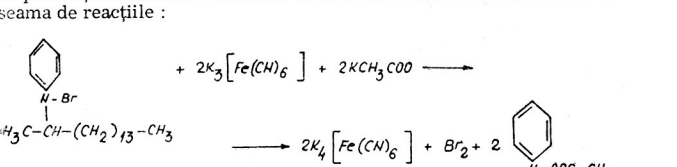
Un reprezentant important al detergenților cationici este bromura de cetil-piridiniu.



Concentrația acestui compus în ape se determină volumetric. În mediu de acetat de potasiu, compusul se oxidează cu fericianură de potasiu pînă la brom elementar, care eliberează iodul din iodura de potasiu. Iodul liber se titrează cu tiosulfat în prezență de amidon.

Un volum de 25—50 ml probă de apă se introduc într-un balon cotat, se tratează cu 5 ml soluție tampon (20 g acetat de potasiu se dizolvă în apă distilată, se adaugă 9 ml acid acetic glacial și se completează cu apă distilată pînă la semn, într-un balon cotat de 100 ml). Apoi se adaugă 5 ml fericianură de potasiu 0,05 N, se agită și se completează la semn cu apă distilată. După o oră se filtrează. 50 ml din filtrat se transferă într-un vas

conic, se tratează cu 5 ml KI 10% și cu 5 ml HCl concentrat. După 5 minute se adaugă cîțiva mililitri de sulfat de zinc 10% (pentru precipitarea ferocianurii de potasiu rezultată în reacție) și se titrează cu tiosulfat 0,01 N, în prezență de amidon. Calculul rezultatelor analizei se efectuează ținînd seama de reacțiile :




Adică 1 ml soluție tiosulfat 0,01 N titrează 0,005 mmoli detergent.

## 4.10.3. DETERGENȚI NEIONICI

Concentrații în urme de detergenți neionici din apele curgătoare și reziduale se extrag în proporție de 93—98% cu cloroform, într-un aparat automat [27].

### 4.10.3.1. METODE COLORIMETRICE ȘI SPECTROFOTOMETRICE

Pentru determinarea colorimetrică a detergenților neionici se utilizează : acidul fosfomolibdenic, reactivul modificat al lui Dragendorff cuplat cu pirolidină-ditiocarbamat, tiocianatul de cobalt etc.

*Acidul fosfomolibdenic.* Detergenții neionici din apele de rîu și menajere se precipită cu acid fosfomolibdenic. Precipitatul se dizolvă în acid sulfuric și se măsoară absorbanța la 470 nm [28]. Interferă în metodă clorul, sulfații, fenolii și alte substanțe organice. Cea mai mare parte a interferențelor se elimină prin coagulare cu sulfat de zinc și hidroxid de bariu. Pentru concentrații mai mari de 5 μg detergent/l eroarea este neglijabilă, dar poate să crească pînă la 20% pentru concentrații de detergent între limitele 1—4 μg/l.

*Reactiv modificat Dragendorff și pirolidină-ditiocarbamat.* Surfactanții neionici din apă se precipită cu reactivul modificat Dragendorff (1,7 g subnitrat de bismut se dizolvă în 20 ml acid acetic glacial la cald și se completează cu apă bidistilată pînă la 100 ml. Se transferă într-un balon cotat de 1 000 ml împreună cu 100 ml KI 40%, se adaugă 200 ml acid acetic glacial și se aduce la semn cu apă bidistilată. În momentul utilizării, 100 ml din această soluție se amestecă cu 50 ml $BaCl_2$ 20%). Precipitatul se separă prin centrifugare, se spală cu acid acetic glacial și apoi se dizolvă în soluție de tartrat de amoniu. Soluția de bismut obținută se convertește într-un complex galben cu pirolidină-ditiocarbamat și se stabilizează în soluție prin adăugare de acetonă [29]. Se măsoară absorbanța

la 405 nm și din cantitatea de bismut prezent se recalculează concentrația surfactantului.

*Tiocianatul de cobalt.* Agenții neionici OP-7 și OP-10 se determină în apele reziduale colorate [30]. Probele se trec mai întîi peste mangal pentru a elimina colorația. În același timp mangalul reține și detergenții neionici care se pot elua cu un amestec format din benzen, cloroform, eter de petrol și etanol. La probă se adaugă tiocianat de cobalt și se colorimetrează.

Același reactiv se utilizează și pentru determinarea detergenților neionici prin *spectrofotometrie de absorbție atomică* [31]. **La proba de apă** se adaugă aductul tiocianat de cobalt, care reacționează cu detergenții și se separă prin extracție cu benzen. Cantitatea de cobalt din extract se determină prin metoda amintită și se corelează linear cu corespondența în surfactant.

#### 4.10.3.2. METODĂ POTENȚIOMETRICĂ

Concentrații de detergenți neionici din ape între 0,011 și 0,026 ppm se determină după cum urmează : detergenții se extrag cu un curent de azot în acetat de etil și se precipită cu reactivul Dragendorff. Apoi complexul rezultat se titrează potențiometric cu pirrolidin-ditiocarboxilat de sodiu [32, 33].

#### 4.10.3.3. METODE TENSIOMETRICE

Surfactanții neionici, permanenți în ape se determină tensiometric [34]. Inițial, surfactanții neionici se separă de substanțele ionizabile și de materiile uleioase neutre cu un amestec de schimbători de ioni. Apoi cantitatea de surfactant neionic se determină prin metoda cuptorului circular. În acest scop, se utilizează un tensiometru de tip ring, de ordinul 50—73 dyne/cm, cu o precizie de 0,2 dyne/cm, a cărui temperatură constantă se menține cu ajutorul unui dispozitiv special. Pentru concentrații de 0,5—5 mg detergent/l eroarea medie a metodei este de 10%. Metoda nu poate fi aplicată pentru compuși nestabili (ex. anhidride acide) sau pentru compuși care absorb apă (monoalcooli grași).

Metode de determinare a agenților neionici din ape, bazate pe măsurarea tensiunii superficiale, au fost utilizate cu bune rezultate de o serie de cercetători [35, 36].

#### 4.10.3.4. METODE CROMATOGRAFICE PE STRAT SUBȚIRE

În prezent, cromatografia în strat subțire se folosește tot mai mult în analiza agenților neionici polietoxilați deoarece ea permite atît determinarea gradului mediu de etoxilare, cît și aprecieri asupra distribuției moleculare a produsului respectiv [1].

Totodată, prin cromatografia în strat subțire se poate pune în evidență și prezența polietilen-glicolilor liberi, care însoțesc practic întotdeauna agenții neionici polietoxilați.

Pentru agenții neionici de tip eteric, cu gradul de etoxilare maximum 20, cromatografia în strat subțire este suficient de sensibilă. În

schimb, pentru agenții neionici de tip esteric (acizi polietoxilați) metoda este puțin sensibilă din cauza prezenței produselor secundare (diesteri) rezultate din sinteză.

În general, pentru agenții neionici polietoxilați se folosește ca fază staționară absorbant pe bază de *gel de silice*, activat termic la 110—120°C, timp de 30 minute pînă la 4 ore.

Ca faze mobile se utilizează diferite sisteme de solvenți, așa cum se arată în tabela 20.

*Tabela 20*

**Faze mobile folosite în determinarea detergenților neionici**

| Detergenți analizați | Faze mobile indicate |
|---|---|
| Alcooli polietoxilați | Metiletilcetonă, care conține 14,1% apă |
| Acizi polietoxilați | Metilcetonă, care conține 14,1% apă |
| Alkil-fenoli polietoxilați cu grad de polietoxilare 1—6 | 40 p. acetonă + 60 p. benzen |
| Alkil-fenoli polietoxilați cu grad de polietoxilare 6—10 | 60 p. acetonă + 40 p. benzen |
| Amine polietroxilate | Metiletilcetona, saturată cu soluție de $NH_3$ 2,5% |
| Polietilen-glicoli liberi | 4 p. alcool butilic + 1 p. acid acetic glacial + 5. p. apă |

Pentru relevare, cel mai utilizat este reactivul Dragendorff modificat (tetraiodo-bismutat de potasiu+clorură de bariu, vezi determinări colorimetrice) [37].

Alchil-fenolii polietoxilați mai pot fi relevați cu permanganat de potasiu [38].

Determinarea detergenților neionici din probe de apă se pot efectua prin cromatografie *orizontală* sau *ascendentă*.

Pentru cromatografie *ascendentă*, 5 μl probă de analizat (soluție alcoolică 1%) se spotulează cu o micropipetă la linia de start, trasată la 1,5 cm de la partea inferioară a plăcii (20 g gel de silice se amestecă cu 40 g apă și un gram sulfat de calciu ; pasta se întinde pe o placă de sticlă, în grosime de 300 μ cu un dispozitiv special ; placa se activează timp de 30 minute la 120°C). Linia de marcaj pînă la care trebuie să migreze dizolvantul se fixează la 15 cm de la linia de start. Plăcile se introduc în baia de eluare, care conține eluant pînă la înălțimea de 5—7 mm. După eluare (migrare) plăcile cromatografice se usucă timp de 30 minute la 70°C (în etuvă), apoi se relevează prin pulverizarea reactivului *Dragendorff* modificat.

Pe fondul gălbui al adsorbantului apar pete portocalii-roșietice reprezentînd compușii polietoxilați : la punctul de start polietilen-glicolii liberi (sub formă de pată rotundă), urmați de derivații polietoxilați (pete sub formă de semilună) mai apropiați sau mai distanțați, în funcție de distribuția moleculară a produsului de analizat.

În cazul folosirii *permanganatului de potasiu* se procedează asemănător, cu următoarele deosebiri : activarea stratului subțire are loc la 110°C timp de 4 ore, după eluare, placa se încălzește 10 minute la 60°C ; releva-

rea se efectuează cu $KMnO_4$ 3%, urmată de menținerea plăcilor în etuvă, la 60°C, până la apariția petelor.

Pentru cromatografiere *orizontală*, 250 ml probă de apă nefiltrată se transferă într-o pîlnie de separare, se tratează cu 20 g $(NH_4)_2SO_4$ și se extrage de 4 ori cu cîte 50 ml $CHCl_3$, agitînd 2 minute. Fazele organice reunite se spală cu 100 ml HCl 0,1 N, apoi cu 100 ml NaOH 0,1 N, se filtrează printr-o coloană cu 40 g $Na_2SO_4$ anhidru. Filtratul se evaporă pe baie de apă pînă la sec și reziduul se reia cu cloroform sau alcool etilic. Soluția se spotează pe o placă cu strat subțire (10 g silicagel + 45 ml apă + 15 g $CaSO_4$), se eluează cu acetat de etil + acid acetic glacial + apă (40 : 30 : 30) și se relevează cu *reactiv Dragendorff* [39]. Concentrația decelabilă este de 1 μg detergent pe spot. Eroarea este ±10%. Compararea se efectuează cu o soluție etalon, preparată din alchil-fenol-polietoxilat sau alchil-alcool-polietoxilat cu grad de etoxilare 9—11.

Alți cercetători [40] au determinat 0,01 detergent neionic/litru de apă. Heinert [41] este de părere că metoda cromatografică în strat subțire, deși sensibilă, nu este aplicabilă pentru determinări de serie.

## BIBLIOGRAFIE


1. Anastasiu, S.; Jelescu, E.: *Detergenți și alți agenți de suprafață*. Editura tehnică, București, 1968.
2. Peintre, C. Le; Romens, C.: Compt. Rend., 261, 452—4 (1965); C.A., 63, 9660 a (1965).
3. Stroehl, G. W.: Vom Wasser, 35, 95—9 (1968); C.A., 71, 73808 v (1969).
4. Stroehl, G. W.: Tenside, 6, 78—9 (1969); C.A., 71, 73809 w (1969).
5. Kobayashi, Y.; Kanno, S.; Takuma, M.: Bunseki Kagaku, 12, 826—30 (1963); C.A., 62, 2611 d (1965).
6. Muzzi, A.; Borgioli, A.; Laudati, A.: Nuovi Ann. Ig. Microbiol., 17, 591—601 (1966); C.A., 68, 16022 y (1968).
7. Ito, N.; Narasaki, H.: Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku, 62, 296—302 (1967); C.A., 68, 111247 j (1968).
8. Wayman, C. H.; Miesch, A. T.: Water Resources Res., 1, 471—6 (1965); Anal. Chem. 39, No. 5, 1967, 276 R.
9. Den Tonkellar, W. A. M.; Bergshoeff, G.: Water Res., 3, 31—8 (1969); Anal. Chem., 43, No. 5, 1971, 374 R.
10. Kaplin, V. T.; Fesenko, N. G.; Fomina, A. I.: Gidrochim. Mater., 41, 109—15 (1966); C.A., 66, 68783 a (1967).
11. Mozhaev, E. A.: Maslo-Zhir. Prom., 36, 12—14 (1970); C.A., 73, 80309 c (1970).
12. Grzbiela, Z.; Wysokinska, E.: Zesz. Nauk. Politech. Slask., Chem., 34, 91—102 (1966); C.A., 68, 15877 u (1968).
13. Sztafrowski, P.: Gaz, Voda Tech. Sanit., 35, 147—9 (1961); C.A., 59, 12507 b (1963).
14. Katz, S. E.: J. Assoc. Offic. Anal. Chemists, 49, 452—6 (1966); Anal. Chem. 39, No. 5, 1967, 276 R.
15. Wudzinska, I.; Ponikowska, A.: Chem. Anal. (Warsaw), 16, 375—81 (1971); C.A., 75, 67280 h (1971).
16. Testa, M.: Acqua Ind., 6, 34—8 (1964); C.A., 64, 15563 h (1966).
17. Testa, M.: Foederation Europaeischer Gewaesser schutz, Informationsbl., 11, 33—6 (1967); C.A., 64, 3194 e (1966).

18. Davies, A. W.; Taylor, K.: Technicon Symps., 2nd, N. Y. London, 1965, 294—300; Anal. Chem., 41, No. 5, 1969, 340 R.
19. Abbot, D. C.: Analyst, 88, 240—2 (1963).
20. Călin, C.; Bădoiu, L.: Bul. inform. al laboratorului central coloristic, 1, Nr. 1, 1965, p. 5.
21. Frankhouser, M. C. T.: Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mich.), Ordr No 63—3243; Disertation Abstr., 23, 4512—13 (1963).
22. Kambara, T.; Hasebe, K.: Bunseki Kagaku, 14, 491—5 (1965); C.A., 63, 11155 e (1965).
23. Maehler, C. Z.; Cripps, J. M.; Greenberg, A. E.: J. Water Pollution Control Federation, 39, Pt. 2, R92—R98 (1967).
24. Courtot-Coupez, J.; Le Bihan, A.: Anal. Lett., 2, 211—19 (1969); C.A., 71, 15847 w (1969).
25. Le Bihan, A.; Courtot-Coupez, J.: Bull. Soc. Chim. Fr., 1, 406—11 (1970); C.A., 72, 114804 g (1970).
26. Taylor, C. G.; Waters, J.: Analyst (London), 97, 533 (1972).
27. Sowyer, R.; Stockwell, P. B.; Tucker, K. B. E.: Analyst, 95, 284—90 (1970).
28. Krygielowa, W.; Szmalowa, H.: Wasowicz, J.: Przemysl Chem., 45, 516—19 (1966); C.A., 66, 98283 e (1967).
29. Wickbold, R.: Vom Wasser, 1966, 229—41; C.A., 69, 45865 b (1968).
30. Belenkii, S. M.; Belfor, N. Ya.; Glazyrina, L. P.; Nikitina, N. A.: Zavod. Lab., 34, 1441—2 (1968).
31. Courtot-Coupez, J.; Le Bihan, A.: Anal. Lett., 2, 567—76; C.A., 72, 47163 g (1970).
32. Wickbold, R.: Haus Tech., Essen, Vortragsveroeff., 1972, p. 28; C.A., 78, 7587 r (1973).
33. Wickbold, R.: Tenside Deterg., 10, 179 (1973); C.A., 80, 49581 f (1974).
34. Koppe, P.; Pittog, C.: Gas-Wasserfach., 107, 1311—16, 1424—6 (1966); C.A., 66, 98382 m (1967).
35. Karapaev, B. I.; Malkina, I. I.: Neftepererabotka i Neftekhim., Nauchn.-Tekhn. Sb., 1963, 9—13; C.A., 60, 3864 h (1964).
36. Levechenko, D. N.; Khudyakova, A. D.; Gavrilova, N. D.: Zavodsk. Lab., 27, 408—9 (1961).
37. Burger, K.: Frez. Z. Anal. Chem., 196, 1963, p. 259.
38. Mansfield, A. C.; Locke, J. E.: J. Amer. Oil Chemists Soc., 41, 1964, p. 267.
39. Ionescu, D. T., și al.: *Analiza apelor*, Editura tehnică, București, 1968.
40. Patterson, S. J.; Hunt, E. C.; Tucker, K. B. E.: Inst. Sewage Purif., J. Proc. (London), Pt. 2, 190—8 (1966); Anal. Chem., 39, No. 5, 1967, 276 R.
41. Heinerth, E.: Tenside, 3, 109—14 (1966); C.A., 64, 19194 g (1966).

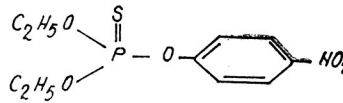
## 4.11. DETERMINAREA PESTICIDELOR ȘI IERBICIDELOR

Pesticidele și ierbicidele sînt compuși organo-clorurați și organo-fosfați sau derivați de la uree, carbamați etc., utilizați ca antidăunători în agricultură. Ajunși în ape, periclitează fauna acvatică și fac ca apa potabilă să devină improprie utilizării.

Dacă compușii organo-fosfați care se analizează sînt mai reduși ca număr (cum ar fi Metil-, Etil-paration, Sevin etc.), compușii organo-clorurați sînt foarte numeroși (DDT, Clordan, Lindan, Parthan, Phygon SK, Silvex,

Aldrin, Dieldrin, Endrin, Diuron, Dalapon ; 2-4-diclorfenoxiacetic ; 2, 4, 5-T ; MCPA ; MCPB ; 2,4-DB etc.). O mare parte din pesticide şi ierbicide au unele denumiri comerciale care nu au nici o legătură cu compoziţia chimică a lor.

Astfel, *parationul*



are următoarele denumiri comerciale ; E-605, Folidol, NIUIF 100, Niram, Genithion, Paraphos, Thiophos, Fosferno, SNP, ONTP, Alkron, Oleofos, Corothion, Orthophos, Panthion, Vapophos, AAT, Phos-kil, Lethalaire G-54, Ekatox etc. [1].

Pentru determinarea pesticidelor şi ierbicidelor din ape se utilizează în mod deosebit metodele cromatografice : pe hîrtie, pe strat subţire şi gaz-cromatografice.

### 4.11.1. PRODUŞI ORGANO-CLORURAŢI

*Conservarea* acestor produşi în probele de apă, recoltate pentru analiză, a fost studiată de Weil şi Quentin [2]. Probele care conţin 10 μg/l de DDT, dieldrin, heptacloroepoxid, lindan şi metoxiclor se conservă în recipienţi din sticlă, aluminiu sau polietilenă.

Cu excepţia lindanului conservat în vase de sticlă, toate probele arată o descreştere a conţinutului în insecticide după una sau mai multe zile. Materialele amintite absorb compuşii organo-cloruraţi în ordinea : polietilenă > sticlă > aluminiu. Atunci cînd analiza nu este posibilă imediat după recoltarea probelor, acestea se vor păstra în recipient de sticlă cu dop rodat. Apoi pentru analiză, compuşii organo-cloruraţi se extrag cu eter de petrol şi pereţii vasului de sticlă se spală cu acelaşi solvent care se combină cu extractul anterior.

Aceiaşi cercetători [3] descriu trei *procedee de extracţie* la rece şi un procedeu de extracţie la cald cu *eter de petrol*, pentru cantităţi mici de produşi organo-cloruraţi (10 μg/l), din probe de apă cu conţinut de 500 mg materie în suspensie/l.

Procedeul extracţiei *lichid-lichid*, utilizat la separarea produşilor organo-cloruraţi din probe de apă, constituie obiectul mai multor cercetări. Astfel, Kahn şi Wayman [4] descriu o extracţie lichid-lichid fracţionată pentru concentrarea pesticidelor organo-clorurate din volume mari de apă. Pesticide aromatice clorurate, în concentraţii de ordinul părţilor pe bilion, pot fi separate cu o eficienţă de 95% prin extracţia lichid-lichid, semi-automat [5] sau automat [6].

Compuşii organo-cloruraţi se pot concentra şi prin absorbţie pe cărbune activ [7].

#### 4.11.1.1. METODE COLORIMETRICE ȘI SPECTROFOTOMETRICE

Aceste metode sînt slab reprezentate la analiza pesticidelor și ierbicidelor din ape.

Aly și Faust [8] determină compusul 2,4-diclorfenoxi-acid acetic la suprafața apelor prin spectrofotometrie în UV. Aceeași metodă, cu unele modificări, se utilizează și pentru determinarea compusului în lapte și soluri.

Nu număr de trei derivați ai acidului clorofenoxiacetic se pot extrage, separa și identifica prin cromatografia pe hîrtie. Spoturile se decupează, se extrag în soluție și se determină produși organo-clorurați, colorimetric cu *acid cromotropic* [9].

*Aldrinul*, se determină colorimetric în ape cu *fenilazidă* (10). Din reacție rezultă aldrin-fenildihidrotriazol, care cuplat în continuare cu 2-4 dinitroanilină diazotată în mediu acid, dezvoltă o coloratie trandafirie. După stabilizare cu $H_2SO_4$ (2 : 1), soluția se colorimetrează.

Pesticidele fenil-amide ca fenilcarbamații, fenilureea și anilidele din apele naturale se determină prin hidroliză la 150—155°C, anilinele rezultate se diazotează, se cuplează cu *α-naftol* și azo coloranții galbeni se colorimetrează [11].

DDT-ul se extrage din apele de rezervor cu benzen, se nitrează cu un amestec de $KNO_3$ și $H_2SO_4$ și se determină colorimetric [12]. Sensibilitatea metodei este de 20 μg/l. În aceeași lucrare se descrie și determinarea a 50 μg heptaclor din 250 ml probă de apă.

#### 4.11.1.2. METODE CROMATOGRAFICE PE HÎRTIE

Goodenkauf și Erdei [13] identifică cantități mai mici de 2 ppb de pesticide organo-clorice la suprafața apelor. În acest scop, pesticidele se concentrează din 2 000—4 000 galloni (un gallon este egal cu 4,54 litri în Anglia și cu 3,78 litri în S.U.A.) prin absorbție pe cărbune. Apoi separă proba în fracțiuni : solubile în cloroform, solubile în eter, solubile în apă, sau în soluții acide. Final, se efectuează detectarea prin tehnici cromatografice pe hîrtie.

Cantități de 0,1 ppm din pesticidele DDT, Clordan, Lindan, Perthan, Phygon SK, Silvex etc. se determină în ape poluate prin metoda cromatografiei pe hîrtie, descrisă de Ceresia [14].

#### 4.11.1.3. METODE GAZ-CROMATOGRAFICE

Silvexul-ul, un ierbicid acvatic, se separă prin extracție cu eter, se metilează și esterul rezultat se analizează prin metoda gaz-cromatografică cu captură electronică [15]. Esteimarea cantitativă a 0,05 mg Silvex/l se efectuează prin comparare cu o curbă standard.

Într-o metodă asemănătoare [16], Silvexul se esterifică cu soluție de trifluorură de bor 10% în alcool metilic, înainte de cromatografiere.

Pesticide organo-clorurate, în concentrații de 1—10 ppb, s-au analizat în ape prin metoda gaz-cromatografică cu detectori pe bază de flacără ionizantă sau captură electronică [17]. Interferențele se elimină cu ajutorul unui bloc detector microcoulometric.

Prin aceeași metodă și cu aceeași sensibilitate (ppt) s-au determinat în ape pesticidele : Aldrinul, Dieldrinul ; o, p-DDT ; p, p-DDT, Endrinul și Lindanul [18].

Insecticidele DDT, DDD, DDE, lindanul și metoxi-clorul se separă din apă prin extracție cu eter de petrol și acetonă. Extractele se purifică prin adsorbție pe o coloană cu Florisil sau chiar prin cromatografie pe strat subțire și în final se determină gaz-cromatografic [19].

Wilder [20] descrie determinarea gaz-cromatografică a acidului 2, 4-diclorfenoxiacetic și derivaților săi în concentrații de 0,1 mg/l.

Cantități mici de pyrethrins (0,26 μg/l) se concentrează cantitativ prin extracție în petrol lampant și apoi se analizează gaz-cromatografic în captură electronică [21].

Metoda gaz-cromatografică s-a mai utilizat pentru determinarea în ape a diuronului [22] și dalaponului [23].

#### 4.11.1.4. METODE CROMATOGRAFICE PE STRAT SUBȚIRE

Tehnica cromatografică pe strat subțire se soldează cu rezultate foarte bune la analiza pesticidelor și ierbicidelor organoclorurate în apă.

*Determinarea acidului 2,4-diclor-fenoxi-acetic* (2,4-D) [24]. Compusul se concentrează din ape prin extracție cu eter etilic-cloroform, se spotulează pe stratul subțire format din silicagel-$CaSO_4$, migrează cu ulei de parafină-benzenacid acetic-hexan normal și se relevează cu 2-fenoxietanol-$AgNO_3$.

Un volum de 250 ml probă de apă nefiltrată se tratează cu 5 ml HCl concentrat și se extrage de trei ori cu cîte 50 ml eter etilic-cloroform (1 : 3), agitînd de fiecare dată 3 minute. Extractele cloroformice reunite se spală cu 100 ml apă distilată, se filtrează printr-o coloană cu $Na_2SO_4$ anhidru și se evaporă la sec pe baia de apă. Atunci cînd în apă există asteri ai acidului 2,4-D este necesar ca ei să hidrolizeze și în acest caz extractele cloroformice nu se mai deshidratează cu $Na_2SO_4$ ci se evaporă direct pînă cînd rămîne un volum de aprox. 0,5 ml. Proba adusă la 0,5 ml se tratează cu 5 ml soluție de KOH în etilenglicol (9 g KOH se dizolvă în 6 ml apă distilată și se completează la 100 ml cu etilenglicol) și se ține 5 minute pe o baie de apă care fierbe. După răcire, se diluează cu 25 ml apă bidistilată, se tratează cu 5 ml HCl conc. și se extrag de 2 ori cu cîte 25 ml amestec de eter etilic-cloroform (1 : 3), agitînd 3 minute. Extractele cloroformice reunite se spală cu 50 ml apă bidistilată, se filtrează printr-o coloană cu $Na_2SO_4$, se evaporă la sec și se reia cu acetat de etil.

Probele se aplică pe plăci (10 g silicagel *G* se amestecă în mojar cu 15 g $CaSO_4$ pînă la o granulozitate de 60 mesh, se adaugă 45 ml apă și se omogenizează prin mojarare ; pasta obținută este suficientă pentru prepararea a 5 plăci de 20/20 cm) activizate 2 ore la 120°C, în spoturi cu diametrul de 4—5 mm, distanțate de 25 mm. Pe aceeași linie de start se aplică și probele etalon, în puncte diferite, cu concentrații care variază între 1 și 25 μg 2,4-D pe spot, obținute cu o soluție (0,1 g acid 2,4-D se aduce cu acetat de etil într-un balon cotat de 100 ml).

Se introduce eluantul (5 ml ulei de parafină se amestecă cu 15 ml benzen, 10 ml acid acetic glacial și se aduce la 100 ml cu n-hexan) în cuva din camera cromatografică și se așteaptă 30 minute pentru satura-

rea atmosferei cu vaporii eluantului. Se cufundă placa pe o adîncime de 1 cm, avînd grige ca liniade start să fie paralelă cu suprafața eluantului. Se închide camera cromatografică și se așteaptă 2 ore, timp în care frontul de migrare atinge 17 cm. Se scoate placa și după zvîntare se ține în etuvă 10 minute la 120°C.

După răcire, se stropește placa cu reactiv de revelare (0,30 g $AgNO_3$ se dizolvă în 5 ml apă bidistilată și se tratează cu 70 ml alcool etilic 95%, se amestecă cu o altă soluție obținută din 15 ml acetonă și 10 ml 2-fenoxi-etanol sau clor-2-fenoxi-etanol) și se introduce din nou în etuvă 10 minute, la 110°C. Apoi plăcile se iradiază cu lumină UV, timp de 7—8 minute, cînd apar sporturi de culoare brună-negricioasă, caracterizate prin $R_f$ =0,45. Sensibilitatea metodei este de 1 μg pe spot. Dibutoxul dă spoturi de culoare galbenă, însă cu $R_f$ diferit.

Alte pesticide organo-clorurate ca : *Aldrinul, Heptaclorul, Lindanul, DDE, DDD, DDT, Endrinul, Dieldrinul, HCH* etc. se determină printr-o metodă asemănătoare. Deosebirile sînt următoarele : concentrarea din probele de apă se efectuează cu eter de petrol sau eter etilic și eter de petrol (1 : 1) ; înainte de evaporare extractul eteric se purifică prin filtrare cu o pîlnie Buchner care conține un amestec format din 8 p.$Na_2SO_4$ anhidru și Celită 545,3 p.cărbune activ și 6 p.$Al_2O_3$ ; temperatura de uscare a plăcilor după migrarea și revelarea spoturilor cu $AgNO_3$-2-fenoxi-etanol este de 60—70°C și timpul de iradiere cu lumină ultravioletă este de 20 minute.

Un număr de 4 pesticide organo-clorurate : *DDT, Hexacloran, Aldrin* și *Dieldrin* se determină prin cromatografie pe strat subțire [23]. Compușii se extrag cu benzen, se separă pe oxid de aluminiu, migrează cu n-hexan, se developează cu soluție amoniacală de $AgNO_3$ în acetonă și se examinează cu o lampă cu vapori de mercur..

Abbott și al. [26], folosind metoda cromatografiei pe hîrtie și pe strat subțire, au reușit să separe complet și să estimeze cantitativ 6 ierbicide în apă : *2,4-D ; 2,4,5-T ; MCPA ; MCPB ; 2,4-DB* și *Dalaponul*.

Lerenard și Simon [27] descriu o metodă de eliimnare a compușilor interferenți la determinarea pesticidelor. Principiul metodei constă în utilizarea cromatografiei pe Florisil (silicat de magneziu activat) și eluare cu eter de petrol. Astfel, s-a putut separa bine *Dieldrinul* dar nu și hexaclorociclohexanul.

## 4.11.2. PRODUȘI ORGANO-FOSFORAȚI

### 4.11.2.1. METODE COLORIMETRICE

Fosforul din fosfamide și produși clorofosforici se determină din ape naturale și reziduale cu molibdat [28]. Proba se recoltează direct prin extracție cu eter etilic sau prin absorbție pe cărbune activ și se efectuează apoi o extracție în aparat Soxhlet, timp de 8—10 ore cu eter etilic sau cloroform. Extractele se evaporă și reziduurile se încălzesc cu un amestec 4 : 1 de ZnO-$Na_2CO_3$, la 1000°C, timp de 1,5 ore. Fosforul rebultat se determină prin metoda cu molibdat. Extracția directă (fără cărbune) este mai rapidă dar incompletă. Totuși și în acest caz se obțin re-

zultate bune dacă se corectează prin amplificare cu 1,56 pentru fosfamide și cu 1,25 pentru produși clorofosforici.

*Sevinul* se extrage cu cloroform din apele naturale și apoi se supune hidrolizei. În reacție rezultă 1-naftolul care se determină colorimetric [29]. Sensibilitatea este de 5 μg Sevin/l.

*Malationul* și alți esteri organo-fosforici care conțin grupări carboxil reacționează cu hidroxilamina formînd hidroxamați. Aceștia formează cu Fe(III) produși colorați care se fotometrează [24].

Pentru estimarea calitativă a unor produși organo-fosforiic se poate folosi și testul colin-etserază [24].

#### 4.11.2.2. METODĂ BIOCHIMICĂ

Weis și Gakstatter [30] arată că este posibil să se detecteze cantități de $10^{-4}$—$10^{-3}$ mg/l din cel mai toxic pesticid organofosforic, menținînd în mediul respectiv, timp de 30 zile, un pește sensibil și observînd zilnic manifestările acestuia.

#### 4.11.2.3. METODE CROMATOGRAFICE

*Metode gaz-cromatografice.* Concentrații mici de *Abate* (0, 0, 0′, 0′-tetrametil-0, 0′-thiodi-p-fenilenfosforotioat) în apă se hidrolizează cu hexametilendisilazan, cînd rezultă 4,4′-ditiodifenol care se analizează gaz-cromatografic [31]. Sensibilitatea metodei este de 0,05 ppm de Abate [32].

Pesticidele reziduale fosforo-organice se determină comparativ prin metode enzimatide și gaz-cromatografice [33].

*Metode cromatografice pe strat subțire.* Cu o eroare de sub 15% produsul *Abate* se analizează în ape prin metoda cromatografică pe strat subțire [34].

Aceeași metodă se utilizează și pentru determinarea în apă a produșilor *metil* și *etil-paration*, în prezența pesticidelor organo-clorurate [35].

După concentrare și separare prin extracție în cloroform, un număr de 40 pesticide organo-fosforice se determină prin metode gaz-cromatografice, gel-cromatografice și cromatografice pe strat subțire [36].

### 4.11.3. PRODUȘI CLORO- ȘI FOSFORO-ORGANICI

Unii cercetători abordează analiza ambelor feluri de pesticide : organo-clorurate și organo-fosforate.

#### 4.11.3.1. METODE CROMATOGRAFICE

Prin metoda gaz-cromatografică cu captură electronică se obțin rezultate reproductibile și se pot măsura concentrații de 1 ppb de fosfor organic și de hidrocarburi clorurate în ape [37].

Faza staționară OV-17 [38] conduce la rezultate bune în analiza sistematică a pesticidelor și ierbicidelor cloro- și fosforo-organice. La 198°C, separarea cu OV-17 este comparabilă sau superioară celei efectuate cu amestec de faze staționare OF-1 și DC-200. Separarea *Dieldrinului* de

*p,p'-DDE* nu este satisfăcătoare la 198°C, dar se poate efectua cantitativ la 175°C.

Pionke și al. [39] arată că insecticidele organo-clorurate se pot determina pe o coloană 10% DC-200/Gaz Chrom Q la 195°C, utilizînd azotul ca gaz purtător și un detector cu captură electronică, iar insecticidele organo-fosfatate se pot determina pe o coloană 10% DC-200/Chromosorb W la 200°C cu heliu ca gaz purtător și cu un detector termo-ionic pe bază de KCl. Metoda permite determinarea cantităților (mg/l) de insecticide cloro-organice în proporție de peste 94,4% din apa lacurilor și a insecticidelor fosforo-organice în proporție de peste 95%.

Asemănător se procedează și în lucrarea [40].

*Tiodanul*, *Lindanul* și *Parationul* se concentrează din ape prin extracția cromatografică în strat subțire și se determină gaz-cromatografic [41].

Compusul 0,0-dimetil-2,2-diclorovinilfosfat în ape, plante și soluri se determină prin *cromatografie în strat subțire* [42]. În metodă nu interferează DDT-ul și clorofosfatul.

Metoda *spectrometriei de masă* se caracterizează printr-o mare sensibilitate la determinarea pesticidelor reziduale din ape [43].

## 4.11.4. DERIVAȚI DE LA UREE ȘI CARBAMAȚI

Analiza ierbicidelor, detivate de la uree și carbamați, în apele naturale și reziduale nu a prezentat un interes deosebit pentru chimiștii analiști.

Katz [44] descrie determinarea *colorimetrică* a ierbicidelor — substituenți ai ureei — în apele de suprafață. Ierbicidele se extrag cu cloroform și se hidrolizează cu HCl 6 N. Anilina rezultată prin hidroliză se diazotează și apoi se condensează cu N-(1-naftil)etilen-diamina. Complexul se extrage în alcool butilic normal și se măsoară colorimetric la 555 nm. În acest mod se pot determina 0,02 ppm de *linuron*, *diuron* și *neburon*; 0,03 ppm de *monuron* și 0,04 ppm de *fenuron*.

El-Dib [45] discută folosirea *cromatografiei în strat subțire* pentru detectarea, separarea și determinarea *N-fenil*, *N-metil-carbamaților* din apele naturale. În metodă nu interferă pesticidele reziduale organo- și cloro-fosforice.

## BIBLIOGRAFIE

1. Popa Constantin ; Drimuș Rodica ; Pesticide : Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere (Retipărire), București, 1973.
2. Weil, L. ; Quentin, K. E. : Gas-Wasserfach, Wasser-Abwasser, 111, 26—8 (1970) ; C.A., 72, 124942 q (1970).
3. ibid., 112, 184—5 (1971) ; C.A., 75, 24971 s (1971).
4. Kahn, L. ; Wayman, C. H. : Anal. Chem., 36, 1340—3 (1964).
5. Kawahare, F. K. ; Eichelberger, J. W. ; Reid, B. H. ; Stierli, H. : J. Water Pollution Control Federation, 39, 572—8 (1967) ; Anal. Chem., 41, No. 5, Aprilie 1969, 341 R.

6. Sanderson, W. W.; Ceresia, G. B.: J. Water Pollution Control Federation, 37, 1176—9 (1965); Anal. Chem., 39, No. 5, Aprilie 1967, 276 R.
7. Van Valin, C. C.; Kallman, B. J.: U. S. Publ. Health Serv., Publ., 999-WP-25, 250—2 (1962); Anal. Chem., 39, No. 5, Aprilie 1967, 276 R.
8. Aly, O. M.; Faust, S. D.: J. Am. Water Works Assoc., 55, 639—46 (1963); Anal. Chem., 37, No. 5, Aprilie 1965, 245 R.
9. Erne, K.: Acta Chem. Scand., 17, 1663—76 (1963); C.A., 60, 2330 d (1964).
10. Atabaev, T.; Khasanov, Yu. U.: Med. Zh. Uzbekistana, 1965, pp. 48—50; C.A., 64, 1812 h (1966).
11. El-Dib, M. A.; Aly, O. A.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 55, 1276 (1972); C.A., 78, 25091 d (1973).
12. Dyatlovitskaya, F. G.; Gladenko, E. F.; Kurchinina, A. A.: Gig. Sanit., 32, 64—6 (1967); C.A., 67, 36299 b (1967).
13. Goodenkauf, A.; Erdei, J.: J. Am. Water Works Assoc., 56, 600—6 (1964); Anal. Chem., 37, No. 5, Aprilie 1965, 245 R.
14. Ceresia, G.: N. Y. State Dept. Health, Ann. Rept. Div. Lab., Res. 1962, 73; Anal. Chem. 37, No. 5, Aprilie 1965, 245 R.
15. Gutenmann, W. H.; Lisk, D. J.: J. Am. Water Works Assoc., 56, 189 (1964); Anal. Chem., 37, No. 5, Aprilie 1965, 245 R.
16. Pope, J. D., Jr.; Cox, W. S., III; Grzenda, A. R.: Advan. Chem., 60, 200—6 (1966); Anal. Chem., 41, No. 5, Aprilie 1969, 341 R.
17. May, D. S., Jr.; Hindin, E.; Dunstan, G. H.: Purdue Univ. Eng. Bull., Exc. Ser., 115, 321—30 (1963); Anal. Chem., 39, No. 5, Aprilie 1967, 276 R.
18. Lamar, W. L.; Goerlitz, D. F.; Law, L. M.: U. S. Geol. Surv., Water-Supply Paper 1817-B, 12 (1965); Anal. Chem., 39, No. 5, Aprilie 1967, 276 R.
19. Taylor, R.; Bogocka, T.; Krasnicki, K.: Chem. Anal. (Warsaw), 19, 73 (1974); C.A., 81, 54220 n (1974).
20. Wilder, E. T.: J. Amer. Water Works Assoc., 60, 827—31 (1968); Anal. Chem., 41, No. 5, Aprilie 1969, 341 R.
21. Croll, B. T.: Water Treat. Exam., 18, 220—8 (1969); C.A., 72, 47165 j (1970).
22. McKone, C. E.; Hance, R. J.: Bull. Environ. Contam. Toxicol., 4, 31—8 (1969); C.A., 70, 90587 u (1969).
23. Frank, P. A.; Demint, R. J.: Environ. Sci. Technol., 69—71 (1969); Anal. Chem. 43, No. 5, Aprilie 1971, 375 R.
24. Ionescu, D. T.; Constantinescu, S.; Margoci, G.; Motoc, M.; Petre, I.: Analiza apelor, Editura tehnică, București, 1968.
25. Dyatlovitskaya, F. G.; Gladenko, E. F.: Gig. Sanit., 33, 53—5 (1968); C.A., 70, 60625 n (1969).
26. Abbott, D. C.; Egan, H.; Hammond, E. W.; Thomson, J.: Analyst 89, 480—8 (1964).
27. Lerenard, A.; Simon, R.: Terres Eaux, 19, 38—43 (1966); C.A., 65, 16683 c (1966).
28. Lur'e, Yu. Yu.; Panova, V. A.; Nikolaeva, Z. V.: Gig. Sanit., 31, 52—4 (1966); C.A., 66, 31848 z (1967).
29. Aly, O. M.: J. Amer. Water Works Assoc., 59, 906—12 (1967); Anal. Chem., 41, No. 5, Aprilie 1969, 341 R.
30. Weiss, C. M.; Glakstatter, J. H.: J. Water Pollution Control Federation 36, 240—53 (1964); Anal. Chem., 37, No. 5, Aprilie 1965, 245 R.
31. Shafik, M. T.: Bull. Environ. Contam. Toxicol., 3, 309—16 (1968); Anal. Chem., 43, No. 5, Aprilie 1971, 374 R.

32. Wright, F. C.; Gilbert, B. N.; Riner, J. C.: J. Agr. Food Chem., 15, 1038—9 (1967); Anal. Chem., 41, No. 5, Aprilie 1969, 341 R.
33. Mestres, R.; Leonardi, G.; Chevallier, C.; Tourte, J.: Ann. Fals. Expert. Chim., 62, 75—85 (1969); C.A., 73, 34091 c (1970).
34. Howe, L. H., III; Petty, C. F.: J. Agr. Food Chem., 17, 401—2 (1969); Anal. Chem., 43, No. 5, Aprilie 1971, 374 R.
35. Kawahara, F. K.; Lichtenberg, J. J.; Eichelberger, J. W.: J. Water Pollution Control Federation, 39, 446—57 (1967); Anal. Chem., 41, No. 5, Aprilie 1969, 341 R.
36. Askew, J.; Ruzicka, J. H. A.; Wheals, B. B.: Analyst, 94, 275—83 (1969).
37. Warnick, L.; Gaufin, A. R.: J. Am. Water Works Assoc., 57, 1023—7 (1965); Anal. Chem., 39, No. 5, Aprilie 1967, 276 R.
38. Leoni, V.; Puccetti, G.: J. Chromatogr., 43, 388—91 (1969).
39. Pionke, H. B.; Konrad, J. G.; Chesters, G.; Armstrong, D. E.: Analyst, 93, 363—7 (1968).
40. Konrad, J. G.; Pionke, H. B.; Chesters, G.: Analyst, 94, 490—2 (1969).
41. Hellmann, H.: Deut. Gewaesserk. Mitt., 15, 163—6 (1971); Ca. A. 76, 76203 h (1972).
42. Vylegzhanina, G. F.; Kalmykova, R. G.: Gig. Sanit., 34, 75—7 (1969); C.A., 71, 29522 y (1969).
43. Kantner, T. R.; Mumma, R. O.: Residue Rev., 16, 138—51 (1966); Anal. Chem., 41, No. 5, Aprilie 1969, 341 R.
44. Katz, S. E.: J. Assoc. Offic. Anal. Chemists, 49, 452—6 (1966); Anal. Chem., 39, No. 5, Aprilie 1967, 276 R.
45. El-Dib, M. A.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 53, 756—60 (1970); C.A., 73, 54920 a (1970).

## 4.12. DETERMINAREA GRĂSIMILOR ȘI STEROLILOR

### 4.12.1. GRĂSIMI

Grăsimile se pot determina *gravimetric*, după extracție în solvenți. Proba de apă (500—1000 ml) se concentrează prin evaporare pe baie de apă pînă la un volum mic și se tratează cu nisip de mare calcinat (20—30 g). După acidulare slabă cu $H_3PO_4$, se aduce la sec și se ține în etuvă o oră la 105—110°C. Reziduul se trece cantitativ într-un aparat Soxhlet și se extrage cu eter etilic anhidru. Extractul se transferă într-o capsulă tarată, se elimină eterul prin evaporare, se usucă la 105—110°C și se cîntărește reziduul.

Loehr și Higgins [1] arată că filtrul, în metoda extracției cu aparatul Soxhlet, nu poate reține *lipidele* insolubile în apă și de aceea recomandă o extracție umedă directă. Autorii arată că grăsimile din 10 probe de apă menajeră sau reziduală se pot determina în 4 ore. Metoda permite o extracție eficientă a uleiului de motoare (6500 mg/l), tristearinei (7400 mg/l) și oleatului de sodiu (9200 mg/l).

*Glucidele*, rezultate din alge și fitoplancton, au fost analizate în apele sărate și de izvor de către Gavrilescu [2].

De Pablo [3] determină colorimetric *glycolurilul* total în apele din piscine. Metoda include adăugarea de EDTA, arsenit de sodiu și reactiv (NaOH + fericianură de potasiu + nitroprusiat de sodiu). Absorbanța soluției se măsoară după 20 minute, la 540 nm.

*Glicolii* din ape se determină spectrofotometric, pe baza reacției cu nitrat de ceriu și amoniu. Absorbanța compusului roșu rezultat se măsoară la 480 nm [4].

Acidul glicolic se separă din apă prin absorbție pe o coloană cu oxid de aluminiu, se eluează cu acid clorhidric și se determină cu un trasor radioactiv [5].

### 4.12.2. STEROLI

Sterolii se extrag din probe de apă cu solvenți organici și se determină prin metode cromatografice.

*Colesterolul, stigmasterolul* și *sitosterolul* se extrag cu hexan din apa marină [6]. Identificarea se efectuează pe baza proprietăților cromatografice ale sterolilor puri, acetaților și trimetil-eterilor acestora.

*Colesterolul* și *caprostanolul* se extrag cu solvenți din apele de suprafață și uzate [7]. În urma unei reacții de hidroliză rezultă steroli puri care se separă prin cromatografie în strat subțire. Apoi se convertesc în derivați trimetilizil eteri și se măsoară cantitativ printr-o metodă gaz-lichid-cromatografică.

Sterolii fecali umani *5-colestan-3-0l* [8] și derivați ai *progesteronului* [9] se determină în ape naturale și poluate prin metode gaz-cromatografice.

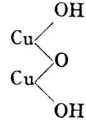
## BIBLIOGRAFIE

1. Loehr, R. C.; Higgins, G. C.: Air Water Pollution, 9, 55—67 (1965); Anal. Chem., 39, No. 5, April 1967, 281 R.
2. Gavrilescu, N.: Hidrobiologia, 5, 19—24 (1964); C.A., 63, 5372 c (1965).
3. De Pablo, R. S.: J. Am. Water Works Assoc., 58, 379—82 (1966); Anal. Chem., 39, No. 5, Aprilie 1967, 280 R.
4. Dennis, A.; Evans, W. H.; Patterson, S. J.: Water Treat. Exam., 21, 350 (1972); C.A., 78, 163743 u (1973).
5. Shah, N. M.; Fogg, G. E.: J. Mar. Biol. Assoc. U. K., 53, 321 (1973); C.A., 79, 34979 x (1973).
6. Matthews, W. S.; Smith, L. L.: Lipids, 3, 239—46 (1968); Anal. Chem., 41, No. 5, April 1969, 346 R.
7. Murtaugh, J. J.; Bunch, R. L.: J. Water Pollution Control Federation, 39, 404—9 (1967); Anal. Chem., 41, No. 5, April 1969, 346 R.
8. Smith, L. L.; Gouron, R. E.: Water Res., 3, 141—8 (1969); Anal. Chem., 43, No. 5, Aprilie 1971, 378 R.
9. Tan, L.; Clemence, M.; Gass, J.; J. Chromatogr., 53, 209—15 (1970).

## 4 13. DETERMINAREA ZAHARURILOR

### 4.13.1. METODĂ VOLUMETRICĂ

Dextrinele se concentrează prin evaporarea probelor de apă, se separă cu alcool, se redizolvă în apă și se invertesc cu acid clorhidric [1]. La probă se adaugă o cantitate cunoscută de soluție Fehling (sare Seignette și sulfat cupric). Din mediu de NaOH, tartratul triplu de sodiu potasiu și cupru reface sarea Seignette și eliberează oxidul bazic de cupru. O parte din acest oxid este redus de către zahăr la oxid cupros. Excesul de oxid bazic de cupru reacționează în mediu acid cu KI (adăugată la probă) și iodul eliberat în reacția



$$+ 4KI + 2H_2SO_4 = 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4 + 3H_2O$$

se titrează cu tiosulfat în prezență de amidon. Diferența dintre cuprul adăugat și cuprul titrat prin intermediul iodului arată tocmai cantitatea de cupru redusă de către zahăr și acest fapt dă posibilitatea calculării concentrației dextrinei din probă.

### 4.13.2. METODE COLORIMETRICE

Zaharurile din apele naturale se reduc cu *acid p-aminohipuric* și se determină spectrofotometric [2]. Condițiile optime pentru reducere și hidroliză sînt : tratare cu acid sulfuric 1 N și încălzire la 100°C, timp de 12 ore [3]. Sensibilitatea metodei este de 20 μg zaharuri pe probă, iar eroarea de determinare este 10—15%.

Un alt reactiv de culoare este *antrona* [4]. Probele de apă poluată se trec prin rășini puternic schimbătoare de ioni pentru a elimina interferența bacteriilor și apoi se tratează cu o soluție 0,2% de antronă în acid sulfuric. Se măsoară absorbanța soluțiilor și se compară cu o curbă standard. Metoda permite determinarea unor concentrații de 1—50 ppm.

Hiryama [5] determină fluorometric în apele sărate pentoza cu *antronă* și hexoza cu *5-hydroxi-1-tetralonă*, după separări preliminare prin absorbție pe cărbune activ sau prin electrodializă cu membrane schimbătoare de ioni.

Marvin și Proctor [6] compară două metode colorimetrice pentru determinarea hidraților de carbon în probe de apă sărată. În ambele metode se utilizează *N-etil carbazolul*, diferența constînd numai în maniera de adăugare a reactivilor.

Concentrații între 0 și 4 mg hidrați de carbon pe litru probă de apă se determină spectrofotometric automat cu *L-triptofan* [7].

Zaharurile se pot identifica și determina în ape prin reacția cu *fenolul* și acid sulfuric [8]. Metoda se bazează pe hidroliza acidă a zaharurilor

din materia macromoleculară, existentă în apa marină. Astfel s-au identificat monozaharide și polizaharide și s-au tras concluzii privind variația concentrației zaharurilor cu adîncimea probelor recoltate.

### 4.13.3. ALTE METODE

*Metodă cromatografică pe hîrtie.* Pentru limpezire, probele de apă se tratează cu sulfat de cadmiu și hidroxid de bariu. Se agită bine și se filtrează. Filtratul se trece prin rășini schimbătoare de ioni pentru concentrarea zaharurilor și se efectuează determinarea cromatografică [9].

*Metodă enzimatică.* Glucoza, fructoza și zaharoza se determină enzimatic în apele naturale [10]. După recoltare, degradarea zaharurilor din probă se evită prin adăugare de EDTA. Probele se evaporă la sec și reziduul se reia cu clorură de magneziu. O parte alicotă din soluție, care conține minimum 5 μg din fiecare zahăr amintit mai sus și un exces convenabil de clorură de magneziu este supusă reacției *hexokinazã.*

## BIBLIOGRAFIE

1. Ghimicescu, G.; Hîncu, I.: Chimia și controlul poluării apei. Editura tehnică, București, 1974.
2. Ivleva, I. N.; Semenov, A. D.; Datsko, V. G.: Gidrokhim. Materialy, 38, 144—9 (1964); C.A., 62, 15904 c (1965).
3. Semenov, A. D.; Ivleva, I. N.; Datsko, V. G.: Idem., 36, 161—4 (1964); C.A., 63, 4013 e (1965).
4. Otsuki, A.; Hanya, T.: Suishitsu Odaky Kenkyu, 4, 54—8 (1967); C.A., 68, 81202 w (1968).
5. Hiryama, H.: Anal. Chim. Acta, 70, 141 (1974).
6. Marvin, K. T.; Proctor, R. R., Jr.: U. S. Fish. Wildlife Serv. Fishery Bull., 65, 683—4 (1966); Anal. Chem., 41, No. 5, April 1969, 345 R.
7. Josefsson, B.; Uppstrom, L.; Ostling, G.: Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr., 19, 385 (1972).
8. Handa, N.: Records Oceanogr. Works Japan, 9, 65—73 (1967); C.A., 68, 72095 m (1968).
9. Dowgiallo, A.: Pol. Arch. Hydrobiol., 16, 205—12 (1969); C.A., 72, 103552 x (1970).
10. Ruchti, J.; Kunkler, D.: Schweiz. Z. Hydrol., 28, 62—8 (1966); C.A., 66, 79456 x (1967).

## 4.14. DETERMINAREA VITAMINELOR

Vitaminele se determină cu ajutorul metodelor bio-chimice.

Cercetările s-au axat în special pe determinarea vitaminelor $B_1$ și $B_{12}$ în apele sărate, utilizînd culturi consumatoare: drojdia marină *Cryptococcus albidus*, chrysomonada marină *Monochrysis lutheri*, diatomitul *Cyclotella nana* etc.

După adăugarea culturii, probele de apă se incubează un anumit timp, se măsoară cantitatea asimilată de carbon-14 sau se numără celulele dezvoltate și se compară cu standarde.

Carlucci și Silbernagel [1] utilizează chrysomonada marină *Monochrysis lutheri* pentru determinarea concentrației de vitamină $B_1$ în apa sărată. Numărătoarea celulelor se efectuează după 120 ore de incubare sau asimilarea carbonului-14, după 48—72 ore de incubare. Ambele mărimi sînt proporționale cu concentrația vitaminei $B_1$.

Într-o altă determinare, autorii amintiți mai sus adaugă substanțe nutritive la probele de apă sărată, le filtrează, le sterilizează și dacă este necesar le diluează cu apă sărată trecută prin mangal. În această metodă se utilizează standarde interne și externe. Se adaugă o cultură înfometată de *Monochrysis lutheri* și flacoanele cu probe se incubează la lumină 46—70 ore. Apoi se adaugă carbon-14 sub formă de carbonat de sodiu și după asimilarea acestuia se măsoară după 2 ore. Determinarea prin numărarea celulelor se efectuează după 120 ore de incubare. La majoritatea probelor analizate nu s-a constatat o inhibare datorită algelor. Se pot determina 2—35 ng vitamină $B_1$/l prin măsurarea asimilării carbonului-14 după 46 ore de incubare sau prin numărătoarea celulelor după 120 ore de incubare.

Cantități de 10—300 pg vitamină $B_1$/ml au fost determinate în apa sărată de către Natarajan și Dugdale [2], utilizînd drojdia marină *Cryptococcus albidus*.

Vitamina $B_{12}$ se determină în ape sărate măsurînd asimilarea carbonului-14 de către diatomitul *Cyclotella nana* [3].

Gold [4] descrie o analiză a vitaminei $B_{12}$ prin măsurarea asimilării carbonului-14. Standardele cu concentrații cunoscute de vitamină $B_{12}$ se adaugă la un mediu care nu conține vitamina $B_{12}$ (standard extern), sau vitamina $B_{12}$, în cantități cunoscute, se adaugă la proba de apă care se analizează (standard intern). Creșterea asimilării carbonului-14 în probele de apă sărată, diluate convenabil sau concentrate, se compară cu standarde.

Dessoky și Pungor [5] precum și Duca, Goldsteim și Calu [6] propun o variantă îmbunătățită pentru determinarea vitaminei $B_{12}$ bazată pe descompunerea acesteia, distilarea HCN, prinderea în NaOH și măsurarea cantitativă a ionului $CN^-$ cu un electrod ion-selectiv.

## BIBLIOGRAFIE

1. Carlucci, A. F.; Silbernagel, S. B.: Can. J. Microbiol., 12, 1079—89 (1966); Anal. Chem., 41, No. 5, April 1969, 346 R.
2. Natarajan, K. V.; Dugdale, R. C.: Limnol. Oceanogr., 11, 621—9 (1966); Anal. Chem., 41, No. 5, April 1969, 346 R.
3. Carlucci, A. F.; Silbernagel, S. B.: Can. J. Microbiol., 12, 175—83 (1966); Anal. Chem., 39, No. 5, April 1967, 281 R.
4. Gold, K.: Publ. Am. Assoc. Advan. Sci., 83, 341—5 (1967); Anal. Chem., 41, No. 5, April 1969, 346 R.
5. Dessoky, Y. M.; Pungor, E.: Analyst, 96, 442 (1971).
6. Duca Alex.; Goldstein, S.; Calu, Cl.: Mikrochim. Acta (Wien), 187 (1975).

## 4.15. DETERMINAREA PIGMENȚILOR VEGETALI

*Clorofila* se determină *fotometric* [1] în probe de apă sărată.

Un filtru de celuloză cu porii de 0,4—0,8μ se acoperă cu un strat subțire de pulbere de carbonat de magneziu și prin el se filtrează un anumit volum de apă. Reziduul se extrage cu acetonă 90% și după centrifugare se măsoară absorbanța extractului.

Lorenzen [2] subliniază o metodă *spectrofotometrică* asemănătoare pentru determinarea clorofilei și *feopigmenților*. Proba de apă se trece printr-un filtru de sticlă-hîrtie acoperit cu o suspensie de carbonat de magneziu. Filtrul împreună cu reziduul se macerează cu acetonă în care pigmenții se eluează. La eluat se adaugă 2 picături de HCl 1 N și se măsoară absorbanța la 665—750 nm. Clorofila din ape se determină și fluorometric [3].

Clorofilele a, b și c, *carotenul*, majoritatea *xantofilelor* și produșilor de degradare a clorofilei se determină în ape sărate printr-o metodă combinată *cromatografie pe strat subțire — reflecție densitometrică* [4].

### BIBLIOGRAFIE

1. Boje, R.: Limnologica, 4, 397—401 (1966); C.A., 67, 47057 x (1967).
2. Loreznen, C. J.: Limnol. Oceanogr., 12, 343—6 (1967); Anal. Chem., 41, No. 5, April. 1969, 345 R.
3. Karabashev, G. S.; Zangalis, K. P.: Okeanologiya, 11, 735 (1971); C.A., 75, 132851 m (1971).
4. Garside, C.; Riley, J. P.: Anal. Chim. Acta, 46, 179—91 (1969).

## 4.16. DETERMINAREA LIGNINEI ȘI TANINULUI

Substanțele derivate de la *lignină* se determină *colorimetric* în apele reziduale [1]. La 100 ml probă de apă se adaugă 4 ml acid acetic 10% și se măsoară absorbanța. Apoi se adaugă 3 ml nitrit de sodiu 10% (soluție proaspătă) și după 20—120 minute se măsoară din nou absorbanța. Eroarea de determinare este de 10%.

Huhn [2] descrie diferite metode pentru determinarea *lignosulfatului de calciu* în apa de rîu. Compusul se precipită cu tripaflavină și apoi se determină prin măsurarea absorbției în UV sau colorimetric ca *cloro-* sau *nitrozolignină*.

Într-o altă lucrare [3] se discută influența unor factori în determinarea *fluorometrică* a *lignin-sulfonaților*. Astfel, greutatea moleculară a produșilor care se determină afectează fluorescența; salinitatea, *p*H-ul și temperatura nu exercită o influență mare; iar interferența ionilor $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ și $NH_4^+$ este neglijabilă.

Metoda fluorometrică permite determinarea a 20 ppb de ligninsulfonați în prezența substanțelor humice [4].

Lignin-sulfonații se determină în apele de suprafață și printr-o metodă gaz-cromatografică pe bază de vanilin [5].

Lignina și *taninul* reduc acidul fosfo-molibdenic la albastru de molibden. Reacția poate fi utilizată ca metodă de determinare colorimetrică a substanțelor respective din apă [6].

## BIBLIOGRAFIE

1. Zadera, K.: Papir Celulosa, 20, pp. 105—8 (1965); C.A., 63, 5366 g (1965).
2. Huhn, W.: Fortschr. Wasserchem. Ihrer Grenzgeb., 1, 19—104 (1964); C.A., 67, 36221 v (1967).
3. Thruston, A. D., Jr.: J. Water. Pollut. Contr. Fed., 42, 1551—5 (1970).
4. Almgren, T.; Josefsson, B.: Sv. Papperstidn., 76, 19 (1973); C.A., 78, 151311 p (1973).
5. Paluch, J.; Stomgret, S.: Fortschr. Wasser-Chem. Ihrer Grenzgeb., 1972, 89; C.A., 79, 96619 p (1973).
6. Ghimicescu, G.; Hîncu, I.: *Chimia și controlul poluării apei*. Editura tehnică, București, 1974.

## 4.17. DETERMINAREA ALTOR COMPUȘI ORGANICI

În tabela 21 se prezintă determinarea rezumativă a altor compuși organici din ape, prin metode variate.

## BIBLIOGRAFIE

1. Navone, R.; Fenninger, W. D.: J. Amer. Water Works Assoc., 59, 757—9 (1967).
2. Aoki, T.; Okaichi, T.; Ochi, T.: Nippon Kaisui Gakkai-Shi, 22, 199—203 (1968); C.A., 70, 6432 j (1969).
3. Ibid., pp. 204—8; C.A., 70, 6433 k (1969).
4. Stroehl, G. W.: Gesundh. Ing., 88, 382—3 (1967); C.A., 68, 81308 k (1968).
5. Thielemann, H.: Wiss. Z. Martin-Luther-Univ., Halle-Wittenberg, Nath.-Naturwiss. Reihe., 18, 807—9 (1969); C.A., 74, 67427 r (1971).
6. Miuarik, Z.: Cesk. Hyg., 18, 156 (1973); C.A., 79, 45467 e (1973).
7. Solonar, A. S.; Bael, N. G.: Gig. Sanit., 32, 66—7, (1967); C.A., 67, 93853 b (1967).
8. Lyalikov, Yu. S.; Feoktistov, L. G.; Solonar, A. S.; Bael, N. G.: Zh. Anal. Khim., 22, 1579—84 (1967).
9. Zhazova, I. V.: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Les. Zh., 13, 92—4 (1970); C.A., 74, 67430 m (1971).
10. Bilikova, A.: Vod. Hospod. B, 21, 16—18 (1971); C.A., 75, 40179 v (1971).
11. Shabunin, L. I.; Lavrenchuk, V. I.: Gigiena i Sanit., 30, 63—4 (1965); C.A., 62, 14320 f (1965).
12. Balenovic, Z.; Ivekovic, H.; Stojanovic, V.: Croat. Chem. Acta, 38, 127—9 (1966); C.A., 65, 13403 e (1966).

*Tabela 21*

**Alți compuși organici analizați în ape**

| Compusul care se determină | Sursa de apă | Separare și concentrare | Metoda utilizări | Condiții de reacție | Cantitatea determinată | Bibliografia |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Metanul | Apă | Drierit și sită moleculară | Gaz-cromatografie | Antrenare cu azot | 0,02 mg/l | (1) |
| Dicloromonofluormetanul | Apă de izvor | — | Spectrofotometric cu piridină | $\lambda = 366$ nm | 0,1 mg/l | (2 3) |
| Hexaclorociclohexanul | Ape subterane | Amestec de o-p-xilen și eter diizooamilic | Cromatografie | — | 0,001 — 1 ppm | (4) |
| Tricloretilenă | Ape reziduale | Piridină | Fotometric cu piridină<br>Gaz-cromatografic | NaOH<br>$\lambda = 430$ nm<br>— | 0,1 — 100 mg/l<br>— | (6)<br>(6) |
| Hexaclorobutadiena | Apă | Benzen | Polarografie în impulsuri | Suport : Iodură de tetrametilamoniu 0,2M în acetonă 80% | 0,2 mg/l | (7) |
| Hexaclorobutadiena<br>Hexacloropentadienă | Apă | Benzen | Polarografie în impulsuri | Soluții apoase de alcool etilic benzen | 0,5 mg/l | (8) |
| Octaclorociclopentenă | Apă | Benzen | Polarografie în impulsuri | Pentru ultimii 2 compuși, soluție tamponată cu $pH < 8,35$ | $5 \cdot 10^{-4}$ M | (8) |
| Dimetilsulfoxid | Ape reziduale | — | Potențiometric | Titrare cu $HClO_2$ în dioxan + anhidridă acetică | — | (9) |
| Tetrametil (tiuramdisulfid | Apă | $CHCl_3$ | Spectrofotometric | Iodură cuproasă în metanol $\lambda = 440$ nm | — | (10) |
| Cloro-tetraciclină | Apă | — | Fluorometric | $pH$ 8,5 — 9 | — | (11) |
| Uranină | Apă | — | Metode optice | Dioxan $pH = 13$ | $10^{-3}$ — $10^{-9}$ g/l | (12) |

# 5. ANALIZA BACTERIOLOGICĂ

Cu excepția unor ape subterane de mare profunzime, apele naturale conțin întotdeauna microbi. Aceștia provin din praful atmosferic și din solul spălat sau traversat. Numărul de germeni pe unitatea de volum poate fi foarte mic în cazul unor ape reci și lipsite de materii organice sau poate fi foarte mare în cazul apelor bogate în materii organice și în mod deosebit cînd materiile organice provin din descompunerea ființelor vii (cadavre) sau din instalațiile sanitare.

Din fericire, o mare parte din germenii patogeni pentru om (bacterii care transmit maladii) dispar repede în sol datorită concurenței vitale dintre aceștia și bacteriile humificante, nitrificante, ciuperci, antibiotice etc.

Totuși, atunci cînd terenurile sînt foarte fisurate, microbii patogeni pot ajunge cu multă ușurință în apa freatică și deci, în fîntîni. Riscul cel mai mare este atunci cînd sursele de apă potabilă se află în imediata vecinătate a unor bolnavi de febră tifoidă sau dizenterie și nu se iau măsuri drastice de împiedicare a contaminării apei cu fecalele acestor bolnavi.

Obiectul analizei bacteriologice a apei este de a depista prezența în apă a bacteriilor susceptibile de a provoca consumatorului maladii infecțioase și totodată de a verifica eficiența mijloacelor de protecție împotriva contaminării surselor de apă.

Analiza bacteriologică a apei nu poate fi efectuată de chimiștii analiști obișnuiți, ci de bacteriologi specializați.

## 5.1. MALADII PROVOCATE DE MICROORGANISMELE DIN APĂ

*Febra tifoidă.* Este cauzată de bacilul lui Eberth, *Salmonella typhi* și de germenii paratifici A și B. În multe situații *colibacilii*, oaspeți normali ai intestinului, cînd sînt prezenți în ape, pot provoca entero-gastrite grave în special la copii.

*Dizenteria.* Se datorește bacilului lui Flexner, *Shigella paradysenteriae.* Atît febra tifoidă, cît și dizenteria, care se dezvoltă în aceleași condiții ecologice, nu se mai întîlnesc în țările cu servicii igienice și sanitare bine puse la punct. Totuși, în regiunile cu apă puțină și impură, aceste boli produc adevărate epidemii.

*Holera.* Este cauzată de germenul *Vibrio cholerae* și este foarte transmisibilă prin intermediul apei.

Tot printre germenii fecali patogeni ai intestinului se numără enterococul *(Streptococcus faecalis)* și perfringens *(Clostridium perfringens)*.

Apa este mediul cel mai adecvat pentru răspîndirea altor boli infecțioase pe bază de bacterii : *diareea infantilă*, cauzată de *proteus ; enterita pseudomonas*, cauzată de bacilul *Pseudomonas aeruginosa* și *tularemia*, cauzată de *Pasteurella tularensis*.

Prin consumarea apei impure se pot transmite parazitoze animale și maladii pe bază de protozoare : *dezenteria amibiană*, cauzată de *Entamoeba histolytica ; spirochetoza ictereo-hemoragică*, cauzată de *Leptospira icterohemorragiae* și posibilă de a fi contractată în urma unei băi. S-a constatat că maladiile *schistosomiaze* se pot contracta și prin traversarea pielii de către parazitul respectiv.

Există și maladii pe bază de viruși care se pot răspîndi prin intermediul apei : *hepatita infecțioasă* și *poliomielita*. Din fericire, virusul foarte periculos al poliomielitei poate fi distrus prin dezinfectarea apei cu clor liber.

## 5.2. NUMĂRAREA GLOBALĂ A BACTERIILOR

Maladiile infecțioase susceptibile de a fi transmise de către ape sînt aproape întotdeauna cauzate de o poluare cu fecale. Bacteriile patogene sînt cu mult mai puțin numeroase față de cele care trăiesc obișnuit în intestin. Acestea din urmă (colibacilii) sînt mult mai rezistente în apele naturale decît bacteriile patogene. Se poate deduce că o apă lipsită de colibacili nu poate conține bacterii patogene. Și invers, prezența colibacililor presupune o poluare sigură cu fecale. Iată deci, rațiunea pentru care de multe ori se efectuează numai numărarea globală a bacteriilor.

### 5.2.1. METODA CULTURII PE GELOZĂ NUTRITIVĂ

Cultura pe gelatină, cu incubare la 18—20°C, deși a fost utilizată multă vreme, treptat s-a abandonat datorită faptului că multe bacterii se dezvoltă la temperaturi mai mari de 20°C, la care nu rezistă mediul de cultură.

Geloza permite incubarea în limite mai largi de temperatură și acesta este motivul principal pentru care este tot mai frecvent utilizată.

*Mediul de cultură* se prepară prin diluarea a 6 grame de peptonă și 3 grame extract de drojdie de bere în apă distilată prin încălzire lentă. Se adaugă 15 grame de geloză spălată și bine uscată într-un sac de tarlatan. Se sterilizează în autoclavă la 118°C, timp de 20 minute. Se filtrează în autoclavă și într-un flux de vapori (pe un filtru fiert). Se potrivește *p*H-ul la valoarea 7,2 cu NaOH 1 N în prezență de roșu de fenol, mediul fiind menținut la 50—60°C. Apoi se completează volumul cu apă distilată la 1000 ml. Lichidul cald se repartizează în părți de 15 ml, care se transferă în eprubete de 220 × 22 mm. Se introduc eprubetele în auticlavă la 115°C, timp de 15—20 min. pH-ul final al mediului trebuie să fie aproximativ 7, la temperatură ordinară. Mediul astfel preparat se poate conserva o lună de zile în frigider la 4—6°C.

Pentru *numărare*, în două serii de cutii Pétri, identice cu diametrul de 90 mm, spălate şi sterilizate se transferă proba de apă în mod gradat : 1 ml ; 1 ml din proba diluată de 10 ori ; 1 ml din proba diluată de 100 ori ; 1 ml din proba diluată de 1000 ori. Mai bine este ca diluarea să se facă cu soluţia Ringer (ea însăşi diluată de 3 ori cu apă distilată şi apoi sterilizată). Apoi se aşează pe baia de apă atît tuburile cu mediul nutritiv, cît şi cutiile Pétri cu probe şi la 45°C se transferă mediile cu geloză în fiecare cutie cu probă. Se agită conţinutul printr-o mişcare de dute-vino şi cutiile se aşează pe o suprafaţă orizontală pentru răcire. O serie de cutii se incubează la 37°±1°C şi cealaltă serie se incubează la 20°—22°C, la întuneric. Coloniile se numără după 24 ore pentru probele ţinute la 37°C şi după 72 ore pentru probele incubate la 20°—22°C, imediat la scoaterea din incubator (etuvă). Cu ajutorul unei lupe se numără coloniile şi se iau în considerare numai probele în care se pot număra 50—300 colonii. Numărul găsit pentru fiecare cutie se raportează la 1 ml de apă în funcţie de diluţia corespunzătoare şi se adoptă ca conţinut final media numărătorilor, oferind un rezultat cuprins între limtiele 50—300 pentru fiecare din cele 2 serii de culturi (la 37° şi 20—22°C).

## 5.2.2. METODA MEMBRANELOR FILTRANTE

În coada unei pîlnii Büchner (din sticlă, porţelan sau oţel inoxidabil) se adaptează un receptacul care conţine o placă poroasă (din sticlă sau oţel inoxidabil). Pe receptacul se aşează cu atenţie o membrană filtrantă de celuloză de o anumită calitate (cu diametrul de 47 mm, grosimea de 150 μ, cu pori de 0,42—0,48 μ şi împărţită în patrate, fiecare patrat reprezentînd 1/100 din suprafaţa totală). Receptaculul se montează la o lampă de vid.

Înainte de trecerea probei de apă în pîlnie, toată instalaţia de filtrare se sterilizează în autoclavă la 121°C.

Se filtrează un anumit volum din proba de analizat, apoi se spală pîlnia cu apă sterilizată. Toţi germenii din proba de apă rămîn pe membrana de celuloză. Cu ajutorul unei pense flambate se prelevează membrana şi cu faţa inferioară se aplică exact (fără să includă bule de aer) pe mediul de cultură dintr-o cutie Pétri. Substanţele nutritive dizolvate din mediu difuzează prin membrană şi permit dezvoltarea microbilor (Buttiaux,R., *L'analyse bactériologique des eaux de consommation*. Flammarion, Paris, 1951).

Mediul nutritiv poate fi constituit din geloză peptonată cu extract de drojdie. Incubarea se poate face la 37°C, la 22°C sau la ambele temperaturi, dacă s-au filtrat probe paralele de apă. Apoi se efectuează numărătoarea, facilitată de împărţirea suprafeţei celulozei filtrante în patrate.

Metoda membranelor filtrante prezintă un interes deosebit deoarece se pot colecta microorganismele la suprafaţa locului şi în loc să se transporte probele de apă, la laborator se trimite receptacolul cu membrana, închise ermetic într-o cutie.

Totodată, subliniem şi faptul că această metodă este inaplicabilă pentru apele care conţin numeroase suspensii minerale.

## 5.3. GERMENI TEST PENTRU CONTAMINAREA FECALĂ

Pentru depistarea contaminării apei cu fecale se testează prezența germenilor coliformi, streptococilor, bacteriilor sporulate Perfringens și bacteriofagelor fecale.

### 5.3.1. COLIFORMI

Sînt micro-organismele cele mai numeroase în materiile fecale. Depășesc de 10—100 ori enterococii și de 100—1000 ori perfringenții sporulați în probele de apă.

În apele normale colibacilii nu mai întîlnesc aceleași condiții favorabile ca în intestin și de aceea dispar treptat. Astfel, *colimetria* (testarea germenilor coliformi) dă rezultate foarte bune atunci cînd este vorba de a depista o poluare recentă.

Coliformii sînt numeroși, însă amintim pe cei mai importanți

| *genul* | *specia* |
|---|---|
| Escherichia coli | Escherichia coli |
| | Escherichia intermedium |
| | Escherichia freundii |
| Aerobacter (Klebsiella) | Aerohacter aerogenes sau Klebsiella |
| | Aerobacter cloacae sau Klebsiella |
| | Paracolobactrum coliforme |
| | Paracolobactrum intermedium |
| Paracolobactrum | Paracolobactrum aerogenoides |
| | Bacillus paracoli anaerogenes |

Diferențierea între speciile coliforme se poate efectua pe baza proprietăților acestora : dezvoltare rapidă în funcție de temperatură și mediu, fermentarea glucozei și lactozei cu producere de gaze, producere de aciditate, sintetizare de indol și acetilmetil-carbinol etc.

Astfel, *Escherichia coli* se dezvoltă bine și repede la 37°C ; fermentează glucoza sau lactoza la 44—45°C, cu producere de gaze ; se dezvoltă într-un mediu peptonat fenicat la 41,5°C ; produce indol prin cultură pe bulion peptonat la 44°C.

Toate speciile din ordinele *Escherichia* și *Paracolobactrum*, însămînțate pe un mediu de glucoză, peptonă și la care se adaugă fosfat dipotasic, dezvoltă aciditate (pusă în evidență cu indicatorii roșu de metil sau o-carboxibenzen azodimetilanilină). Speciile *Klebsiella* nu dau această reacție.

Speciile *Aerobacter* și unele Paracolobactrum, însămînțate pe același mediu de glucoză, peptonă și $K_2HPO_4$, sintetizează compusul acetilmetil-carbinol, pus în evidență prin colorația obținută cu naftol și NaOH. Speciile *Escherichia* nu dau această reacție.

*Escherichia intermedium, Aerobacter* și majoritatea speciilor *Paracolobactrum* dezvoltă amoniac cînd se efectuează culturi pe mediu citrat, fosfat de amoniu și alte săruri.

*Testul indicator cu bulion lactozat.* Se prepară un mediu concentrat (6 g extract din carne de vită, 10 g peptonă, 10 g lactoză) și un mediu diluat (3 g extract din carne de vită, 5 g peptonă și 5 g lactoză). La ambele medii se adaugă 1 ml soluție alcoolică 3% de bromcrezol purpură, se dizolvă prin încălzire moderată cu apă distilată, se ajustează pH-ul la valoarea 6,7—6,9 și se aduc separat la 1 000 ml apă distilată. Mediul concentrat se repartizează în eprubeta cu dimensiunile 220 × 22 mm, iar mediul diluat în eprubete de 160 × 16 mm.

Volume de 10 ml din mediile amintite, transvazate în eprubete și acoperite cu clopote de gaz, se sterilizează la 120°C, timp de 20 minute. Într-o serie de 10 eprubete cu mediul concentrat se introduc cîte 10 ml de apă. La fel, într-o serie de 5 eprubete cu mediul diluat se introduc cîte 1 ml apă. Separat, în alte 3 eprubete cu mediul diluat se introduc cîte 1 ml din proba de apă, diluată de 10 ori, de 100 ori și respectiv de 1000 ori cu apă sterilizată. Toate eprubetele acoperite cu clopote de gaz se incubează la 30°C, timp de 48 ore.

Prezența coliformilor se pune în evidență prin virarea probelor de la roșu-violet ($pH > 6,6$) la galben ($pH < 5,4$) și prin apariția gazelor în clopote.

Estimarea numărului coliformilor se efectuează astfel: Atunci cînd numărul de germeni este mic, numai eprubetele cu mediu în care s-a adăugat apă de analizat nediluată arată reacții pozitive și în acest caz se admite că fiecare din aceste eprubete conține cel puțin o bacterie coliformă. Dacă numărul eprubetelor cu reacție pozitivă este n, numărul coliformilor în volumul de apă total real repartizat în eprubete este n, se raportează în final numărul de coliformi la 100 ml în funcție de cantitatea de apă conținută în eprubete.

Se întîmplă și cazul ca în eprubetele cu apă nediluată să se observe sau să nu se observe reacție, dar să se constate reacții pozitive în eprubetele cu probe diluate de apă și în acest caz se ține seama numai de acestea din urmă. Astfel, dacă se observă reacție în eprubeta care conține 1 ml probă de apă diluată de 100 ori, numărul de coliformi este 100 × × 100 = 10 000 pe 100 ml probă.

Microorganismele sînt răspîndite într-un mod neuniform în probele de apă și din această cauză expresia numerică a rezultatului analizei se bazează pe calcule statistice, raportate la tabele indicatoare care dau numărul cel mai probabil de germeni prezenți în 100 ml probă de apă. Numărul acesta, numit indice *NPP* (în franceză) sau MPN-most probable number (în engleză) se obține analizînd mai multe probe paralele, în aceleași condiții.

Astfel, adăugînd cîte 10 ml probă de apă în 5 eprubete cu mediul arătat mai sus, sterilizat, dacă reacția pozitivă se observă în 1, 2, 3, 4, 5 eprubete, indicele NPP are valorile respective 2,2; 5,1; 9,2; 16,0 și $\alpha$.

*Testul indicator cu peptonă tripsică și NaCl (Vincent).* Se iau două mediuri, unul mai concentrat (30 g peptonă tripsică, 10 g NaCl) și altul mai diluat (15 g peptonă tripsică, 5 g NaCl). Se dizolvă prin încălzire moderată cu apă distilată, se aduc la pH 7 și se completează cu apă distilată la 1000 ml. Se repartizează cîte 10 ml din mediul concentrat în eprubete

de 220 × 22 mm şi cîte 10 ml din mediul diluat în eprubete de 160 × × 16 mm. Se sterilizează 20 minute la 120°C, în autoclavă.

În 10 eprubete cu mediul concentrat se transferă cîte 10 ml din proba de apă. La fel, în cinci eprubete cu mediul diluat se adaugă cîte 1 ml probă de apă şi în trei eprubete cu mediul diluat se adaugă cîte 1 ml din proba de apă diluată respectiv de 10 ori, de 100 ori şi de 1000 ori.

În fiecare eprubetă se adaugă soluţie 5% de fenol în apă distilată, cu o pipetă de 1 ml, astfel încît concentraţia finală a fenolului în eprubetă să fie de 0,85‰. Probele se incubează 48 de ore la 41,5°±1°C.

Colibacilii sînt puşi în evidenţă prin apariţia unei turbureli (opalescenţe). Estimarea se efectuează ca şi în cazul precedent, dar metoda prezintă selectivitate în special pentru colibacili.

*Testul de confirmare cu lactoză biliată şi verde brillant (Eikman).* Mediul se prepară din 10 g peptonă tripsică şi 10 g lactoză pentru 770 ml apă disitlată, la care se adaugă 200 ml bilă (fiere) de vită proaspătă filtrată sau soluţie 10% de bilă deshidratată. După dizolvare prin încălzire slabă, se potriveşte pH-ul la valoarea 7,2 şi se tratează cu 13,3 ml soluţie apoasă 1‰ de verde brillant. Volume de 10 ml se transferă în eprubete de 160 × 16 mm cu clopot şi se sterilizează 20 minute, la 120°C.

În eprubetele cu bulion lactozat care au dat reacţii pozitive cu probele de apă cele mai diluate se transferă o picătură cu Ø de 3 mm din mediul (lactoză biliată-verde brillant). După omogenizare prin agitare lentă, se sterilizează la 44°C±0,5° în etuvă timp de 48 ore. Apariţia de gaze confirmă prezenţa microorganismelor *Escherichia coli.*

*Testul de confirmare cu eozină-albastru de metilen.* Mediul solid se prepară din 10 g peptonă tripsică, 10 g lactoză, 2 g $K_2HPO_4$, 15 g agar-agar, 0,4 g eozină *Y*, 0,065 g albastru de metilen şi 1000 ml apă distilată. Se dizolvă prin încălzire slabă, se aduce la *p*H 7,2, se repartizează cîte 15—20 ml în eprubete de 220×22 mm şi se sterilizează 20 minute la 120°C. În vederea utilizării, conţinutul eprubetelor se topeşte cu ajutorul unei băi clocotite de apă, agitînd pînă la apariţia unei colorapii închise purpură, se scurge în cutii Petri cu diametrul de 90 mm şi se lasă să se solidifice în etuvă la 37°C.

Un grăunte din acest mediu se transferă ca şi mai sus în eprubetele cu bulion lactozat agitate, care au arătat reacţii pozitive pentru diluţia maximă a probei de apă. Se incubează între 24—48 ore, la 30°C. Trei specii de *Escherichia* formează colonii mici, plate, colorate în violet închis cu reflexe metalice, mărginite de aureole roz, bacteriile Klebsiella formează colonii roz, convexe şi cu un centru albăstrui, iar microorganismele care nu fermentează lactoza formează colonii incolore.

*Teste de verificare finală.* Se aplică peste probele confirmate cu mediile lactoză biliată-verde brillant sau eozină-albastru de metilen şi utilizează indolul, roşu de metil, acetil-metil-carbinolul şi citratul de sodiu. Prescurtat se numesc şi teste IMVIC.

— Testul cu formare de *indol.* 10 g de peptonă tripsică (fără indol) şi 5 g NaCl se dizolvă prin încălzire uşoară în apă distilată. Se aduce la pH 7,2 şi se completează la 1000 ml cu apă distilată. Mediul se repartizează cîte 10 ml în eprubete de 160 × 16 mm şi se sterilizează 20 minute în autoclavă la 120°C. Într-o serie din aceste eprubete se introduce cîte un

grăunte din conținutul cu reacție pozitivă al eprubetelor cu bulion lactozat sau cu peptonă tripsică NaCl sau cîte o porțiune din coloniile dezvoltate în testele de confirmare și se țin în etuvă la 35±0,5°C, timp de 24±2 ore.

În fiecare eprubetă se adaugă 0,3 ml reactiv (5 g paradimetilaminobenzaldehidă în 75 ml alcool izoamilic și 25 ml HCl pur), se omogenizează prin agitare și se lasă în repaus 10 minute. În prezența speciei *Escherichia coli* stratul de alcool amilic se colorează în roșu închis. Dacă stratul respectiv rămîne galben, testul este negativ.

— Testul cu *roșu de metil*. În 800 ml apă se adaugă 5 g peptonă tripsică, 5 g glucoză și 5 g fosfat dipotasic. După dizolvare prin încălzire slabă timp de 20 minute, se filtrează, se potrivește *p*H-ul la valoarea 7,5 și se completează volumul filtratului la 1000 ml cu apă distilată. Volume de 10 ml din această soluție se transferă în eprubete de 160 × 16 mm sterilizate și apoi prin tindalizare se sterilizează cîte 20 minute consecutiv în trei zile.

Într-o serie de eprubete se însămînțează cîte un grăunte din testele pozitive cu bulion lactozat, cu peptonă tripsică-NaCl sau cu o porțiune din colonia dezvoltată pe mediul eozină-albastru de metilen și se țin în etuvă la 30°C timp de 5 zile. La 5 ml din conținutul fiecărei eprubete se adaugă cîteva picături roșu de metil (0,1 g/l), 300 ml alcool etilic pur și se completează cu apă distilată pînă la 500 ml. Testul este pozitiv pentru coloranție roșie ($p$H<4,4) și negativ pentru coloranție galbenă $p$H>6).

— Testul cu formare de *acetilmetilcarbinol*. Se pregătesc eprubete cu soluții și se însămînțează la fel ca și în cazul testului cu roșu de metil. Apoi se țin în etuvă la 30°C timp de 48 ore. Pentru a decela acetilmetilcarbinolul format ($CH_3COCHOHCH_3$) de către cultură, se adaugă la 1 ml din conținutul eprubetelor 0,6 ml soluție proaspătă de α-naftol (5 g în 100 ml alcool etilic absolut) și 0,2 ml soluție de KOH 40%. Apariția unei colorații roșu purpuriu sau rubiniu, după 2—4 ore, indică un rezultat pozitiv.

— Testul cu *citrat*. Se prepară o soluție cu 1,5 g $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$, 1 g $K_2HPO_4$, 0,2 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 2,5—3 g citrat trisodic cristalizat și apă distilată pînă la 1 000 ml. Se ajustează pH-ul la valoarea 6,8 și cîte 5 ml din soluție se repartizează în eprubete de 160 × 16 mm. Se sterilizează 20 minute la 120°C. Se însămînțează din aceleași culturi ca și în cele trei teste precedente cu ajutorul unui fir de platină pentru a evita introducerea altui mediu nutritiv în afară de citrat. Se incubează în etuvă la 30°C timp de 72—96 ore. Dezvoltarea unor colonii constituie test pozitiv.

Cele 4 teste verificative (IMVIC) dau unele indicații prețioase asupra diferențierii speciilor bacteriene așa cum se arată în tabela 22.

*Teste pe membrane filtrante*, 100 ml probă de apă potabilă se filtrează prin membrane (vezi metoda membranelor filtrante). Membrana cu concentratul de microorganisme se aplică peste un mediu de cultură preparat ca mai jos.

Prin încălzire moderată se dizolvă în 1 000 ml apă distilată 5 g extract de carne, 10 g peptonă, 20 g lactoză, 6 g extract drojdie de bere, 5 ml soluție 1% albastru de bromtimol și 20 g de agar spălat. Se potrivește *p*H-ul la valoarea 7,2 se repartizează cîte 100 ml în vase de 150 ml,

*Tabela 22*

**Diferențierea speciilor bacteriene cu testele IMVIC**

| Specia | Teste | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Indol | Roșu de metil | Actilmetil-carbinol | Citrat trisodic |
| Escherichia coli | + | + | − | − |
| Escherichia intermedium | ± | + | − | + |
| Escherichia freundii | ± | + | − | + |
| Aerobacter aerogenes | ± | − | + | + |
| Aerobacrer cloaccae | ± | − | ± | + |
| Paracolobactrum intermedium | ± | + | − | + |
| Paracolobactrum aerogenoides | − | ± | + | + |

Prin semnele (+) și (−) se indică test pozitiv și respectiv test negativ.

se astupă vasele și se sterilizează 20 minute la 120°C. Pentru utilizare, se lichefiază conținutul vasului prin încălzire pe baie de apă și se tratează cu 5 ml soluție apoasă 0,05% clorhidrat sau bromhidrat de trifeniltetrazoliu sterilizat și 5 ml soluție apoasă 0,2% de tergitol *T* (3,9-dietiltridecanol 6 + sulfat de sodiu). Amestecul omogenizat prin agitare se transferă într-un strat cu grosimea de minimum 5 mm în cutii Pétri sterilizate. Se poate conserva 8 zile la 4—6°C.

Cînd totul este pregătit pentru analiză, se usucă conținutul cutiilor Pétri descoperite la 37°C și peste mediu se aplică membrana cu concentratul de microorganisme. În mod obișnuit, pentru fiecare probă de apă se obțin două membrane, fiecare aplicîndu-se pe un mediu identic, dar separat. Probele se incubează, una la 37°C și cealaltă într-o atmosferă foarte umedă la 44±0,5°C și se studiază după 24 ore. *Escherichia* formează colonii galbene cu centrul oranj, iar *Klebsiella* dau colonii roșii numai prin incubare la 37°C.

Pe membranele filtrante se pot aplica toate testele IMVIC.

Apele poluate cu germeni coliformi pot fi utilizate în agricultură, așa cum se constată din tabela 23.

*Tabela 23*

**Calificarea apei și domeniile de utilizare după indicatorii infecto-contagioși**

| Calitatea apei | Germeni coliformi/dm³ | Posibilități de utilizare |
|---|---|---|
| Potabilă | Pînă la $10^2$ | Utilizabilă pentru toate solurile și plantele |
| Moderat poluată | $10^2-10^5$ | Utilizabilă pentru toate solurile și plantele, cu excepția solurilor foarte permeabile și a plantelor cu destinația alimentară și furajeră în stare proaspătă sau conservată prin congelare, murare, fără prelucrare termică |
| Intens poluată | Peste $10^2$ | Utilizabilă numai pentru soluri cu pînza de apă freatică peste 4 m și pentru culturi ale căror produse sînt prelucrate termic industrial, precum și produsele vegetale, nealimentare |

### 5.3.2. ENTEROCOCII

Streptococii fecali sau enterococii, existenți în mod normal în căile aparatului digestiv, în anumite condiții pot provoca unele maladii ca enterite, afecțiuni genitale, endocardite sau chiar septicemii. Cu mult mai puțin rezistenți față de coliformi, streptococii fecali dispar repede în apele naturale și sînt descompuși instantaneu atunci cînd se efectuează o dezinfecție cu ozon sau clor liber.

Enterococii, reprezentați prin *Steptococus faecalis* cu varietățile *Streptococcus foecium, Streptococcus durans* și *Streptococcus bovis,* sînt bacterii aerobiene, mai rar anaerobiene, se dezvoltă ușor pe medii de cultură obișnuite la 37°C și pot rezista chiar 30 minute la 56°C.

Prezența streptococilor fecali în ape poate fi pusă în evidență cu ajutorul a două teste succesive : azotură de sodiu și etil-violet.

*Testul indicator cu peptonă-glucoză-azotură de sodiu.* Se prepară două medii, unul concentrat (30 g peptonă, 10 g glucoză, 10 g clorură de sodiu, 5,4 g fosfat dipotasic, 0,4 g azotură de sodiu) și altul diluat (20 g peptonă și jumătate din cantitatea celorlalte substanțe). Se dizolvă în apă distilată prin încălzire slabă, se potrivește *p*H-ul la valoarea 6,9—7 și se completează fiecare soluție cu apă distilată pînă la 1 litru.

În eprubete de 220×22 mm se repartizează cîte 10 ml din mediul concentrat și în eprubete cu dimensiunile de 160×16 mm se transferă cîte 10 ml din mediul diluat. Sterilizarea se efectuează 20 minute la 120°C.

În 5 eprubete cu mediul concentrat se transferă cîte 10 ml probă de apă, în două eprubete cu mediul diluat se transferă cîte 1 ml probă de apă și în alte teri eprubete cu mediu diluat se transferă cîte 1 ml probă de apă după diluare de 10 ori, de 100 ori și respectiv de 1 000 ori cu apă sterilizată. Probele se incubează 24—48 ore la 37°C și apariția unei opalescențe indică test pozitiv.

Estimarea se efectuează aritmetic sau prin indicele de probabilitate, așa cum s-a arătat la testul indicator pentru coliformi, cu bulion lactozat.

*Testul de confirmare cu azotură de sodiu și Violet de etil.* Mediul se prepară asemănător cu mediul diluat din testul indicator anterior, cu deosebirea că se adaugă 0,3 g azotură de sodiu și 5 ml soluție apoasă 0,01% de Violet de etil. Se dizolvă în apă distilată prin încălzire, se aduce la *p*H 7, se completează la 1 litru cu apă distilată. Apoi cîte 10 ml din soluție se transferă în eprubete de 160×16 mm și se sterilizează în autoclavă 20 minute la 120°C.

Cîte o granulă din proba pozitivă (testul indicator anterior) se transferă într-o serie de eprubete cu mediu pe bază de Violet de etil și se incubează 24—48 de ore la 37°C. Apariția unei turbureli sau a unei aglomerații violete, care se depune, confirmă prezența streptococilor fecali.

### 5.3.3. BACTERII PERFRINGENS

Dintre bacteriile Perfringens care trăiesc în intestin se deosebesc *Clostridium welchii* și *Clostridium sporogenes.* Existența sub formă de spori le conferă o rezistență mare pentru timp îndelungat și în condiții

defavorabile şi din această cauză prezenţa lor în ape poate arăta o poluare veche cu fecale. Interesant de semnalat este faptul că bacteriile perfringens rezistă la căldură cît şi la acţiunea dezinfectantă cu clor sau fenol.

Proprietatea de a se dezvolta pe un mediu care conţine sulfit de sodiu şi de a reduce ionul sulfit la hidrogen sulfurat, acesta din urmă uşor detectabil, dă posibilitatea punerii în evidenţă a bacteriilor respective.

*Testul cu ficat-carne-sulfit.* Mediul se prepară la 48—50°C cu 9 litri de apă în care se adaugă 1,8 kg carne de vită degresată, uscată şi mărunţită, 0,5 kg ficat de vită uscat şi mărunţit, 75 ml HCl pur şi 5 g de pepsină cu titrul 500. Amestecul se încălzeşte pe baie de apă la 48°C 20 de ore, agitînd din timp în timp şi în final se fierbe 5 minute. Se filtrează. Bulionul se transferă în baloane şi se sterilizează 20 minute la 120°C.

Un volum de 1 000 ml din bulion se aduce la *p*H 7,6 cu NaOH şi se tratează cu 15 g agar spălat. Se dizolvă prin încălzire uşoară şi se sterilizează 10 minute la 120°C. Se filtrează printr-o hîrtie în atmosferă de vapori şi se tratează cu 2 g glucoză. Mediul, în volume de cîte 20 ml, se transferă în eprubete cu dimensiunile de 220×22 mm şi se sterilizează 30 minute la 115°C.

Un număr de patru eprubete cu mediu se topesc pe o baie de apă în clocot, în fiecare se adaugă 1 ml soluţie 10% de $Na_2S_2O_3 \cdot 7\,H\,O$ (în apă sterilizată) şi 4 picături alaun feric 5% (în apă sterilizată). Se amestecă fără a introduce bule de aer. În alte patru eprubete se introduc cîte 5 ml de apă care se analizează, încălzită în prealabil 5 minute la 80°C pentru a distruge toate bacteriile cu excepţia celor sporulate şi peste aceste probe se transferă conţinutul eprubetelor cu mediu sulfit. Se omogenizează prin amestecare lentă pentru a nu introduce bule de aer. Se incubează 24—48 ore la 37°C. Testul pozitiv se prezintă prin dezvoltarea unor colonii înconjurate de o aureolă neagră (sulfură de fier), care se numără în cei 20 ml probă de apă din cele 4 eprubete.

### 5.3.4. BACTERIOFAGE FECALE

Există unele bacterii care trăiesc şi se dezvoltă prin consumarea altor bacterii, împiedicînd manifestarea microbiană a acestora din urmă.

Bacteriofagele sînt viruşi invizibili la microscopul obişnuit, dar se pot fotografia la microscopul electronic. În unele cazuri, bacteriofagele sînt elaborate de bacterii însăşi şi devin active faţă de acestea.

Deci, bacteriofagele trăiesc în toate mediile în care există bacterii (intestin, sol, apă) şi punerea acestora în evidenţă conduce la indicaţii preţioase privind poluarea mediului respectiv.

Analiza bacteriofagelor fecale nu se efectuează în laboratoarele obişnuite de supraveghere a apelor, ci numai în laboratoare speciale.

Principiul pe care se bazează analiza este următorul : La un anumit volum din proba de apă care se analizează se adaugă o cultură din specia bacteriană ale cărei bacteriofage specifice se cercetează. După incubare, se distruge colonia bacteriană dezvoltată fără să se altereze eventualele bacteriofage prezente şi active. De exemplu, prin încălzire la 56°C timp

de 30 minute se distruge o colonie de *Escherichia coli* (dezvoltată prin incubare la 37°C) fără să se distrugă și bacteriofagele respective. Apoi la mediu se adaugă o nouă cultură din specia bacteriană și dacă aceasta nu se dezvoltă după o nouă incubare la 37°C înseamnează că în mediu sînt prezente bacteriofagele.

## 5.4. GERMENI PATOGENI

Așa după cum s-a mai amintit, microbii patogeni sînt în număr foarte redus față de bacteriile fecale și din cauza condițiilor neprielnice din apă, precum și datorită acțiunii suprimante a bacteriilor fecale și a bacteriofagelor proprii, acești microbi patogeni dispar treptat din mediul de analizat. Deci, analiza acestora în probele de apă trebuie efectuată imediat după recoltare.

*Germenii tifoidici (Salmonella) și germenii dezinterici (Shigella).* Pentru analiză se recoltează un volum mare de apă (minimum 1 litru), în care germenii patogeni amintiți se concentrează pe hidroxid de aluminiu. După separare prin centrifugare, la reziduu se adaugă medii selective care blochează dezvoltarea bacteriilor fecale (Escherichia coli). Astfel, pentru *Salmonella* mediul selectiv favorabil este tetraționatul de sodiu, selenitul de sodiu sau săruri biliare, iar pentru *Shigella* — săruri biliare sau eozină și albastru de metilen.

Punerea în evidență a acestor germeni patogeni se poate efectua cu ajutorul reacțiilor antigenice (aglutinanți specifici) de către laboratoare foarte specializate.

*Germenul holerei (Vibrio comma).* Germenul fiind aerofil, se concentrează și se dezvoltă la suprafața unei probe de apă peptonată, salificată, adusă la *p*H 8—9 și incubată la 37°C. O picătură din concentratul de la suprafață se însămînțează într-un mediu selectiv de sînge defibrinizat și alcalinizat la *p*H 8—9. Colonii translucide de *vibrio comma* apar imediat, dar se dezvoltă și în timp, înaintea altor microbi. După separare, vibrionul se identifică prin producerea de indol și nitrit într-o probă de apă tratată cu peptonă și nitrat, prin fermentarea flucozei fără dezvoltare de gaze, prin nefermentarea lactozei, prin lichefierea gelatinei și prin aglutinizarea germenului de către un ser antivibrion holeric.

*Germenul icterului infecțios (Leptospira icterohaemorrhagiae).* Este o protozoobacteriacee patogenă, care trebuie deosebită de *Leptospira biflexa*, nepatogenă. Ambele specii sînt aerobiene stricte, de formă spiralică, nu rezistă la peste 50°C și sînt dificile de a fi cultivate în laborator. Se pare, că totuși se pot cultiva cu rezultate acceptabile pe ser de iepure, diluat cu o soluție fiziologică clorurată și adusă la *p*H 7,6 (mediul lui Pettit).

După Buttiaux (citat la metoda membranelor filtrante) metoda sigură de identificare a microbului icterului infecțios în ape este inocularea în cobaiul galben a unui concentrat obținut prin centrifugarea unui mare volum de apă. Dacă după cîteva zile cobaiul moare, testul este pozitiv.

## 5.5. BACTERII AUTOTROFE

Germenii autotrofi se hrănesc numai cu substanțe minerale. Aceștia sînt : nitrozanți, nitrifianți, denitrifianți, fixatori de azot atmosferic, sulfato-reducători, sulfhidro-oxidanți, siderobacterii etc.

Acțiunea nedorită a bacteriilor autotrofe se manifestă prin colorarea și tulburarea apei, corodarea instalațiilor de canalizare, apariția de depozite solide sau gelatinoase în interiorul conductelor de apă etc.

În prezent se efectuează studii pentru decelarea acestor bacterii și pentru găsirea mijloacelor de a le face inofensive.

# INTERPRETAREA REZULTATELOR ANALIZEI

Rezultatele analizei, obținute cu deosebite eforturi în colectarea, conservarea și cercetarea de laborator a probelor, dau indicații prețioase privind oportunitatea utilizării surselor de apă pentru consum, industrie, în scopuri de tratament etc.

Orice rezultat analitic comportă un grad mai mic sau mai mare de incertitudine. Astfel, în analiza calitativă incertitudinea se datorește în special selectivității și sensibilității limitate a metodelor utilizate.

Erorile sînt mult mai frecvente în analiza chimică cantitativă pentru că acestea au cauze multiple : imprecizia metodei, sensibilitatea aparatelor de măsură, aproximări în prepararea etaloanelor, reacții chimice secundare, condiții diferite la recoltarea probelor, abilitatea și exigența chimistului analist etc.

Pentru a ști în ce măsură valorile numerice ale analizelor cantitative sînt bune, este necesar ca asupra fiecărei probe să se efectueze mai multe determinări în aceleași condiții (dacă este posibil comparativ cu o valoare reală exactă) și apoi să se studieze distribuția valorilor găsite. Lucrînd în aceleași condiții, valorile numerice depind numai de erori accidentale și atunci se repartizează în conformitate cu legea Laplace-Gauss (fig. 12).

Limita de incertitudine se definește în mod practic ca fiind egală cu de trei ori abaterea medie patratică și atunci există probabilitatea de 99,7% ca valoarea numerică găsită să se afle în intervalul $\pm 3\ \sigma$.

Unele determinări se efectuează cu erori negative sau pozitive de sub 1%, altele ating erori de 5—10% și din această cauză este necesar ca rezultatul numeric al unei analize să fie însoțit de gradul de precizie sau de eroarea ce o comportă.

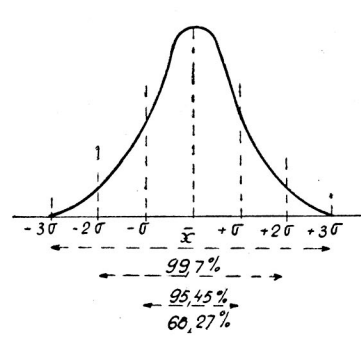



Fig. 12. Curba lui Gauss de repartiție a erorilor.

## 6.1 ECHILIBRUL DINTRE ANIONI ŞI CATIONI

Apa naturală este o soluţie foarte diluată de săruri minerale. Analiza chimică arată care sînt ionii şi proporţia acestora în apă, dar nu dă nici o indicaţie privind asocierea acestor ioni. Deci, analiza chimică arată conţinutul în ioni minerali, exprimat în mg/l sau miliechivalenţi şi nu conţinutul în substanţe minerale.

În cazul substanţelor nedisociate (gaze, substanţe organice) analiza chimică arată conţinutul în substanţe şi nu în ioni.

Practic, mineralizaţia unei apei se exprimă prin ionii cei mai abundenţi: 4 cationi ($Na^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$) şi corespunzător 4 anioni ($Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $HCO_3^-$).

Desigur, că într-un studiu complet este necesar să se cerceteze şi prezenţa altor ioni : $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Al^{3+}$, $Mn^{2+}$ ... $S^{2-}$, $SiO_4^{4-}$ etc.

Apa fiind un mediu slab acid, neutru sau slab alcalin, cu *p*H mai frecvent între 6—8 şi mai rar între limite mai largi (5—9), suma anionilor este practic egală cu sumai cationilor, cînd se exprimă cantităţile acestora în miliechivalenţi. În mod obişnuit, diferenţa dintre suma cationilor ( $\Sigma_c$ ) şi suma anionilor ( $\Sigma_a$ ) nu depăşeşte valoarea de 2%.

$$d = \frac{\Sigma_c - \Sigma_a}{\Sigma_c + \Sigma_a} \times 100$$

Dacă diferenţa respectivă este mai mare, aceasta se datoreşte numai erorilor analizei. Conţinutul global în cationi se poate verifica trecînd un anumit volum din proba de apă prin răşina Amberlite IR-120 (forma *H*). Ionii de hidrogen eliberaţi se titrează cu NaOH 0,02 N în prezenţă de metilorange. Verificarea conţinutului în anioni şi cationi se poate efectua determinînd mineralizaţia globală prin măsurarea rezistivităţii apei.

## 6.2. REPREZENTAREA GRAFICĂ A MINERALIZAŢIEI

Existenţa echilibrului între anioni şi cationi dă posibilitatea caracterizării unei probe de apă din punct de vedere al salinităţii prin reprezentarea grafică a rezultatelor analizei.

### 6.2.1. SISTEME FRECVENT UTILIZATE

*Diagrama sub formă de coloană.* Cel mai simplu sistem de reprezentare a salinităţii este diagrama sub formă de coloană, construită pe hîrtie milimetrică (fig. 13). În acest scop se ia aceeaşi unitate de lungime pentru dubla coloană, corespunzător unui procentaj din concentraţia ionilor, exprimată în miliechivalenţi/litru. Proporţia ionilor prezenţi se poate constata din înălţimea sau din suprafaţa dreptunghiurilor corespunzătoare.

Atunci cînd ionii sînt mai numeroşi, iar diferenţele dintre concentraţiile acestora sînt prea mari, se va exprima logaritmic conţinutul şi diagrama pe coloană se va construi pe hîrtie semilogaritmică.

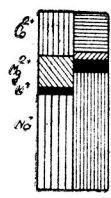


Fig. 13. Diagramă pe coloană.

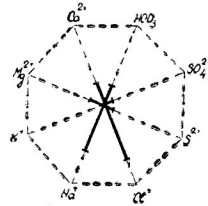


Fig. 14. Diagramă în stea.

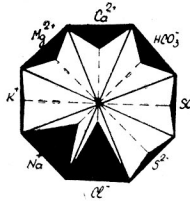


Fig. 15. Diagramă poligonală cu triunghiuri periferice.

*Diagrama în stea.* Prin trasarea unor drepte concurente care fac între ele unghiuri egale se construiește o diagramă în stea (figura 14). Cu cît dreptele sînt mai numeroase cu atît se pot reprezenta mai mulți ioni. Lungimea fiecărui segment pe semidreaptă este proporțională cu concentrația absolută sau cu procentajul de concentrație al fiecărui ion, exprimat în mechiv/litru.

*Diagramă poligonală cu triunghiuri periferice.* Pentru construire, se pornește de la laturile octogonului și se duc înălțimi proporționale cu procentajul ionilor. Apoi suprafețele triunghiurilor periferice isoscele obținute în acest fel se haşurează (fig. 15).

Cele trei diagrame prezentate mai sus s-au construit pentru o probă de apă cu mineralizația totală de 40 mechiv/litru, detaliată în tabela 24.

## 6.2.2. SISTEME MAI RAR UTILIZATE

*Diagramă radiară.* Se aseamănă cu diagrama poligonală, dar de data aceasta suprafețele triunghiurilor proporționale concentrației ionilor se construiesc la centrul diagramei. În acest scop se construiește un poligon regulat cu 8 laturi, apoi se duc bisectoarele la centru ale unghiurilor delimitate de razele poligonului. Astfel se obțin 16 sectoare, avînd fiecare unghiul la centru egal cu 22°,5 și în care *OD*, *OE*, *OG* sînt egale (fig. 16).

Se construiește poligonul astfel încît unul din sectoare să aibă o suprafață de 12,5 mm². De exemplu, o asemenea suprafață corespunzătoare triunghiului *ODE*, se definește prin :

$$s = \frac{1}{2} OD \cdot AE = \frac{1}{2} ah$$

$$AE = h = OE \sin\alpha = a \sin 22°,5$$

$$s = \frac{1}{2} OD \cdot a \sin 22°,5$$

$$s = \frac{1}{2} a^2 \sin 22°5$$

*Tabela 24*

**Rezultatele analizei unei probe de apă și parametrii de reprezentare grafică**

| Ionul determinat | mg/l | mE/l | %mE | Reprezentare în cm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Diagramă pe coloană | Diagramă în stea | Diagramă poligonală |
| $Ca^{2+}$ | 101,00 | 5,05 | 12,62 | 1,26 | 0,63 | 0,63 |
| $Mg^{2+}$ | 42,00 | 3,50 | 8,75 | 0,87 | 0,43 | 0,43 |
| $K^{+}$ | 19,55 | 0,50 | 1,25 | 0,12 | 0,06 | 0,06 |
| $Na^{+}$ | 255,30 | 11,10 | 17,75 | 2,77 | 1,38 | 1,38 |
| $HCO_3^{-}$ | 271,45 | 4,45 | 11,12 | 1.11 | 0,55 | 0,55 |
| $SO_4^{2-}$ | 45,60 | 0,95 | 2,37 | 0,23 | 0,11 | 0,11 |
| $S^{2-}$ | 19,20 | 1,20 | 3,00 | 0,30 | 0,15 | 0,15 |
| $Cl^{-}$ | 470,37 | 13,25 | 33,12 | 3,31 | 1,65 | 1,65 |
| Total : | 1 224,47 | 40,00 | 99,98 | 9.97 | 4.96 | 4,96 |

Cunoscînd că $s = 12{,}5$ mm$^2$,

$$a^2 = \frac{2s}{\sin 22°{,}5} \; ; a = \sqrt{\frac{25}{0{,}383}} = 8{,}08 \text{ mm}$$

În felul acesta se determină un poligon de izovalență, alcătuit din 8 patrulatere de tipul *EDGO*, fiecare avînd suprafața $S$ de 25 mm$^2$ și reprezentînd 25% dintr-un cation sau anion, în raport cu 4 cationi și respectiv 4 anioni principali. Suprafața *XEOG*, reprezentînd un ion cu concentrația procentuală $x$, se obține considerînd S=x și care dă un punct figurativ $X$, astfel încît $OX = l$ ;

$$l = \frac{x}{a \sin 22°{,}5}$$

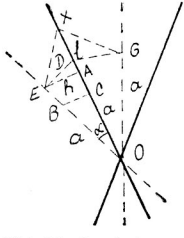



Fig. 16. Construirea diagramei radiare.

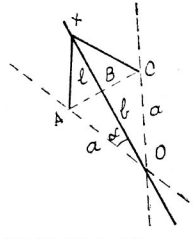



Fig. 17. Alt mod de construire a diagramei radiare.

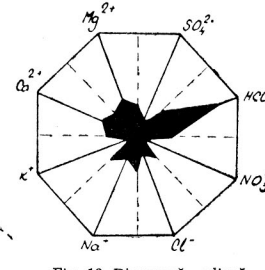



Fig. 18. Diagramă radiară.

Într-o diagramă asemănătoare, în loc de a considera o suprafață dată pentru reprezentarea procentajului unui ion, se ia lungimea $l$ pe axa $OX$ (fig. 17) proporțională cu procentajul ionului ; poligonul de izovalență definit prin :

$$a=OA=\frac{OB}{\cos 22°,5}$$

$OB = b=25$
suprafața triunghiului $OAB$ este :

$$s=\frac{1}{2}OB\times AB=\frac{1}{2}OB\cdot OA \sin 22°,5$$

Astfel, poligonul de izovalență este constituit din 8 triunghiuri isoscele $OAC$, cu lungimea laturii a,

$$a=\frac{25}{\cos 22°,5}=27,05 \text{ mm}$$

și cu suprafața $S=625$ tg 22°,5, adică suprafață reprezentativă a concentrației procentuale a unui ion este dată de expresia :

$$S=l\cdot 25 \text{ tg } 22°,5$$

Aceste suprafețe sînt proporționale cu concentrația procentuală a ionilor respectivi, așa cum se constată dintr-un exemplu de diagramă radiară (fig. 18).

Diagramele radiare prezintă inconvenientul că ele conțin virfuri sau intrinduri în funcție de procentajul ionilor mai mare sau mai mic de 25 și în plus, după ce necesită calcule laborioase pentru construire nu sînt suficient de sugestive.

Foarte rar se mai utilizează și alte diagrame : *triunghiulare*, *patratice* sau *circulare*, dar care sînt mai complicate și nu suficient de expresive.

## 6.3. REDACTAREA BULETINULUI DE ANALIZĂ

Un buletin de analiză trebuie să fie prezentat într-o așa manieră încît să fie de o utilitate maximă pentru cine-l examinează.

În afară de scopul analizei (criterii de potabilitate, natura și concentrația salinității, agenți poluanți, expertiză etc.) în buletin trebuie să se dea informații și asupra volumului de apă luat în analiză, tehnicile de analiză utilizate cu motivarea respectivă, unitățile alese pentru exprimarea cantitativă a unor caracteristici.

Un buletin complet de analiză trebuie să cuprindă următoarele :

a) Informații privind recoltarea probelor de apă :

— originea probei de apă ;
— locul, data și ora recoltării ;
— condiții speciale de recoltare, adîncime, curent etc.

b) Caractere organoleptice :
— culoare, miros, gust.
c) Caractere fizice :
— temperatură . . . . . °C
— rezistivitate . . . . . $cm^{-1}\ cm^{-2}$
— radioactivitate . . . . . $m\mu$ Ci/l
d) Caractere chimice :
— *p*H
— reziduu fix . . . . . g/l
— gaze dizolvate . . . . . $cm^3/l$
— azot amoniacal . . . . . mg/l
— nitros . . . . . mg/l
— nitric . . . . . mg/l
— consum de $KMnO_4$ . . . . . mg/l
— alcalinitate . . . . . mg $CaCO_3$/l
— duritate . . . . . mg CaO/l
— cationi
$Na^+$ . . . . . mg/l
$K^+$ . . . . . mg/l
$\Sigma_c$ . . . . . mg/l
— anioni
$Cl^-$ . . . . . mg/l
$SO_4^{-2}$ . . . . . mg/l
$\Sigma_a$ . . . . . mg/l
e) Caractere bacteriologice :
— număr total de bacterii/ml
— bacterii coliforme/100 ml
— streptococi fecali/50 ml
— numărul de Clostridium/20 ml
f) Interpretare și concluzii.

1. Anastasiu, S. ; Jelescu, E. : *Detergenți și alți agenți de suprafață.* Editura tehnică, București, 1968.
2. Blinova, L. K. : *Rukovodstvo po Morskim gidrohimiceskim issledovaniam.* Moskva, 1959.
3. Catalán, Lafuente ; José, G. : *Quimica del Agua.* Editorial Blume, Madrid, 1975.
4. Croitoru, V. ; Pătroescu, C. ; Petrea, D. ; Cruceru, D. : *Note de curs și lucrări practice de analiză cantitativă* (Partea II-a). Centrul de multiplicare al Universității din București, 1970.
5. Ghimicescu, G. ; Hîncu, I. : *Chimia și controlul poluării apei.* Editura tehnică, București, 1974.
6. Ionescu, D. T. ; Constantinescu, S. ; Margoci, G. ; Moțoc, M. ; Petre, I. : *Analiza apelor.* Editura tehnică, București, 1968.
7. Liteanu, C. : *Chimie analitică cantitativă.* Volumetria. Editura didactică și pedagogică, București, 1969.
8. Morette, A. : *Précis d'Hydrologie.* Masson et C , Editeurs, Paris, 1964.
9. Popa, Gr. ; Croitoru, V. : *Chimie analitică cantitativă.* Gravimetrie. Editura didactică și pedagogică, București, 1971.
10. Rodier, J. : *L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau — Eaux naturelles. Eaux usées.* Dunod, Paris, 1966.
11. Trufaș, V. ; Trufaș, C. : *Hidrochimie.* Tipografia Universității din București, 1975.
12. * * * *Culegere de standarde,* Seria 31 A, Industrie Alimentară, E.S.I.P., București, 1964.
13. * * * *Normes internationalles pour l'eau de boisson.* OMS, Geneva, 1965.
14. * * * *Protecția calității apelor.* Colecție STAS, 79, Editura tehnică, București, 1972.
15. * * * Analitical Chemistry, 1960—1975.

*ANEXA 1*

**Condiții de calitate pentru ape potabile (STAS 1342-71)**

| Caracteristici | Concentrații admisibile | Concentrații admise excepțional | Metode de analiză |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Amoniac ($NH^+$)<br>— în apa provenită din surse subterane (izvoare sau pături acvifere), mg/dm³ max.<br>— în apa provenită din surse de suprafață, mg/dm³ max | 0,5<br>0 | 5<br>0,05 | STAS 6328-61 |
| Arsen ($As^{3+}$, mg/dm³ max. | 0,05 | 0,05 | STAS 7885-67 |
| Azotați ($NO_3^-$), mg/dm³ max. | 10 | 45 | STAS 3048/-61 |
| Azotiți ($NO_2^-$), mg/dm³ max. | 0 | 0,05 | STAS 3048-61 |
| Bariu ($Ba^{2+}$), mg/dm³ max. | 1 | 1 | * |
| Cadmiu ($Cd^{2+}$), mg/dm³ max. | 0,01 | 0,01 | STAS 7852-67 |
| Calciu ($Ca^{2+}$), mg/dm³ max. | 100 | 180 | STAS 3662-62 |
| Cianuri ($CN^-$), mg/dm³ max. | 0,01 | 0,01 | STAS 8685-60 |
| Clorul rezidual liber ($Cl_2$), în apa dezinfectată prin clorinare, mg/dm³ | 0,1...0,25 | 0,05...0,5 | STAS 6364-61 |
| Cloruri ($Cl^-$), mg/dm³ max. | 250 | 400 | STAS 3049-52 |
| Compuși fenolici ($C_6H_5OH$):<br>— în apa clorinată, mg/dm³ max.<br>— în apa neclorinată, mg/dm³ max. | 0<br>0,01 | 0,001<br>0,030 | STAS 7167-65 |
| Crom ($Cr_6^+$), mg/dm³ max. | 0,05 | 0,05 | STAS 7884-67 |
| Cupru ($Cu^{2+}$), mg/cm²³ max. | 0,05 | 0,1 | STAS 3224-69 |
| Detergenții sintetici anionactivi (Laurilsulfat de sodiu), mg/dm³ max. | 0,2 | 0,5 | STAS 7576-66 |
| Duritate totală, grade germane max. | 20 | În funcție de conținutul de ioni de calciu și magneziu | STAS 3026-62 |
| Duritate temporară, grade germane max. | 10 | 10 | STAS 3026-62 |
| Fier total ($Fe^{3+}$), mg/dm³ max. | 0,1 | ($Fe^{3+}$ + $Mn^{2+}$) 0,3 | STAS 3086-68 |
| Floruri ($F^-$), mg/dm³ max. | 1 | 1,5 | STAS 6673-62 |

*Anexa 1* (continoare)

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| Fosfați ($PO^{3-}$), mg/dm³ max. | 0,1 | 0,5 | STAS 3265-61 |
| Hidrogen sulfurat nedisociat și sulfuri solubile ($H_2S$), mg/dm³ max. | 0 | 0,1 | STAS 7510!-66 |
| Magneziu ($Mg^{2+}$), mg/dm³ max. | 50 | 80 | STAS 6674-62 |
| Mangan ($Mn^{2+}$), mg/dm³ max. | 0,1 | ($Mn^{2+}$ + $Fe^{3+}$) 0,3 | STAS 3264-62 |
| Oxigen dizolvat în apa provenită din surse de suprafață ($O_2$), mg/dm³ min. | 6 | 6 | STAS 6536-62 |
| Concentrația ionilor de hidrogen (*p*H) | 6,6...7,6 | 0,6...8,6 | STAS 6325-61 |
| Pesticide, mg/dm³ | 0 | 0 | * |
| Plumb ($Pb^{2+}$), mg/dm³ max. | 0,05 | 0,05 | STAS 6362-61 |
| Reziduu fix, mg/dm³ | 100...800 | 30...1 200 | STAS 3638-53 |
| Seleniu ($Se^{2+}$), mg/dm³ max. | 0,01 | 0,01 | * |
| Sulfați ($SO_4^{2-}$), mg/dm³ max. | 200 | 200 | STAS 3069-68 |
| Substanțe organice exprimate în : | | | |
| — ($O_2$), mg/dm³ min. | 2,5 | 3 | STAS 3002-61 |
| — ($KMnO_4$), mg/dm³ max. | 10 | 12 | STAS 3002-6â |
| Zinc ($Zn^{2+}$), mg/dm³ max. | 5 | 5 | STAS 6327-69 |
| Temperatura °C : | | | |
| — pentru ape din surse subterane | 7...15 | 5...17 | STAS 6324-61 |
| — pentru ape din surse de suprafață | Temperatura naturală a sursei | | |

* Metodele de analiză se vor efectua conform instrucțiunilor în vigoare ale Ministerului Sănătății.

*ANEXA 2*

**Indicatori toxici sau dăunători în apele de irigație**

| Nr. crt. | Caracteristici clinice | Categoria I | Categoria II | Metode de analiză |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Aluminiu (Al), mg/dm³ max. | 1,0 | 20,0 | STAS 6236-61 |
| 2 | Arsen (As), mg/dm³ max. | 1,0 | 10,0 | STAS 7885-67 |
| 3 | Beriliu (Be), mg/dm³ max. | 0,5 | 2,0 | * spectrofotometric, complex cu acid sulfosalicilic + EDTA |
| 4 | Bor (B), mg/dm³ max. | 0,75 | 2,0 | * Spectrofotometric, complex plex carminic |
| 5 | Cadmiu (Cd), mg/dm³ max. | 0,005 | 0,05 | STAS 7852-67 |
| 6 | Cianuri (CN), mg/dm³ max. | 0,2 | 0,2 | STAS 7685-66 |
| 7 | Cobalt (Co), mg/dm³ max. | 0,2 | 10,0 | STAS 8288-69 |
| 8 | Crom (Cr), mg/dm³ max. | 5,0 | 20,0 | STAS 7884-67 |
| 9 | Cupru (Cu), mg/dm³ max. | 0,2 | 5,0 | STAS 7795-67 |
| 10 | Litiu (Li), mg/dm³ max. | 5,0 | 5,0 | * fotometru cu flacără |
| 11 | Mangan (Mn), mg/dm³ max. | 2,0 | 20,0 | STAS 8662-70 |
| 12 | Molibden (Mo), mg/dm³ max. | 0,005 | 0,05 | * spectrofotometric, complex, cu tiocianat |
| 13 | Nichel (Ni), mg/dm³ max. | 0,5 | 2,0 | STAS 7987-67 |
| 14 | Plumb (Pb), mg/dm³ max. | 5,0 | 20,0 | STAS 8637-70 |
| 15 | Seleniu (Se), mg/dm³ max. | 0,005 | 0,05 | * spectrofotometric, complex cu clorhidrat de hidroxilamină |
| 16 | Vanadiu (V), mg/dm³ max. | 10,0 | 10,0 | * spectrofotometric, complex va-vanafosfowolframic |
| 17 | Zinc (Zn), mg/dm³ max. | 5,0 | 10,0 | SRTAS 8314-69 |
| | Caracteristici radioactive | | | |
| 18 | $Ra^{226}$, pCi/dm³ max. | 3 | 3 | Pînă la standardizarea · lor, determinarea se fa metodele stabilite de C. Național al Apelor |
| 19 | $Sr^{90}$, pCi/dm³ max. | 10 | 10 | |
| 20 | Emițători β, în lipsa $Sr^{90}$ și a emițătorilor α, pCi/dm³ max. | 1 000 | 1 000 | |

*ANEXA 3*

**Clasificarea chimică a apelor minerale**

| Nr. crt. | Clasa de apă minerală | Conținut minim la 1 kg apă |
|---|---|---|
| 1 | Ape oligominerale (akratice) | Sub 1 g substanțe solide dizolvate |
| 2 | Ape carbogazoase | Cel puțin 1g $CO_2$ |
| 3 | Ape alcaline | Peste 1g săruri, cu predominarea bicarbonatului de Na sau K |
| 4 | Ape alcalinoteroase și teroase | Peste 1g săruri, cu predominarea bicarbonatului de Ca sau Mg |
| 5 | Ape feruginoase | Cel puțin 10 mg Fe |
| 6 | Ape arsenicale | Cel puțin 1 mg $HAsO_2$ sau 1,3 mg $HAsO_2$ sau 0,7 mg As |
| 7 | Ape clorosodice | Peste 1g săruri, cu predominarea Na și Cl |
| 8 | Ape iodurate | Cel puțin 1 mg iod (după unele păreri se pretinde cel puțin 5 mg) |
| 9 | Ape sulfuroase | Cel puțin 1mg S titrabil |
| 10 | Ape sulfatate | Peste 1g săruri, cu predominarea anionului $SO_4^{2-}$ și a cationilor : $Na^+$ și $Mg^{2+}$ (purgative, $Ca^{2+}$ (gipsuri) sau $Fe^{2+}$ (vitriolice) |
| 11 | Ape radioactive | Cel puțin 80 unități Mache = 29 nCi (pentru emanații) sau $10^{-7}$ mg (pentru sărurile de radiu) |

*ANEXA 4*

**Concentrația unor ioni sau metale în apa mării, la 20°C**

| Anionul, cationul sau metalul | mg/l | Anionul, cationul sau metalul | mg/l |
|---|---|---|---|
| $Cl^-$ | $19{,}85 \cdot 10^3$ | $Na^+$ | $10{,}97 \cdot 10^3$ |
| $SO_4^{2-}$ | $2{,}76 \cdot 10^3$ | $Mg^{2+}$ | $1{,}343 \cdot 10^3$ |
| $HCO^-$ | 75,00 | $Ca^{2+}$ | $0{,}430 \cdot 10^3$ |
| $F^-$ | 1,40 | $K^+$ | $0{,}400 \cdot 10^3$ |
| $NO_3^-$ | 0,50 | $Sn^{2+}$ | 13,000 |
| $NO_2$ | 0,001 | $NH_4^+$ | 0,010 |
| Li | 0,12 | Fe | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| $Rb^+$ | 0,2 | Ni | $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ |
| $Ba^{2+}$ | 0,01 | Cu | $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ |
| Ra | $10^{-11}$ | $Zn^{2+}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| B | 4,8 | Hg | $0{,}03 \cdot 10^{-3}$ |
| Al | 0,10 | Ag | $0{,}30 \cdot 10^{-3}$ |
| La | $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ | Au | $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ |
| Ce | $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ | Si | 2 |
| Th | $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ | P | $50 \cdot 10^{-3}$ |
| V | $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ | As | $15 \cdot 10^{-3}$ |
| Mo | $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ | Se | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| U | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $Br^-$ | 65 |
| Mn | $5 \cdot 10^{-3}$ | $I^-$ | $50 \cdot 10^{-3}$ |

## (Summary)

The opportunity of elaborating and publishing a material having a monographic character concerning the water analysis lies in the overhelming importance water has for the existence of life.

We can affirm with full certainty that there does not exist on earth a vegetal or animal organism that can survive without water. Water enters equally into the constitution of the atmosphere as well as in the structure of the most minerals and rocks.

It must be underlined the fact that water being necessary in all the sectors of man existence and activity it contributes wholly to the human civilization.

Under the conditions of population increase, urbanization and impetuous industrialization, the problem of the utilization of water sources becomes acut and more acut.

Although our country is endowed with great water resources, because of the emphasised overflowing of the industrial or domestic residuals there exists the danger that it can no more be utilized in its full capacity.

With the increase of diversification of water utilization, it appears inevitable also the increase of polluant sources. As a result it is necessary, according to the Law en enviromental protection (1973) and the Water Law (1974), to have in view the composition of natural water (above and underground) as well as the used waters returned in the natural hydrographic netting or recirculated in the industrial installations.

The water quality is a main coordination and depends firstly on the domain where it is utilized. Thus some underground water, in terms of high concentration in mineral compounds (sulfur, phosphorus, iodine bicarbonates) are utilized having good results in curative aims. Other water with even reduced content in some elements can be toxic both for utilization in food aims and for their industrialiutilization or recirculation.

All these considerations justify superfluously the care for knowing the methods and proceeding of analysis, usual and modern, in view of determining the acurate composition of the water of different sources.

*Redactor : VASILE PREDESCU*
*Tehnoredactor: MARILENA BUTEICĂ*

*Bun de tipar : 5.III.1980.*
*Coli de tipar : 21,75*
*Craiova, 1980.*

*Întreprinderea Poligrafică „Oltenia",*
*str. Mihai Viteazul nr. 4, Craiova*
*Comanda nr. 364.*